
MASTERARBEIT

Herr B. Eng.
Michael Markus

**Auswirkung von Additiven
auf Härte und Verschleiß
galvanisch abgeschiedener
Goldschichten**

Mittweida, 2016

MASTERARBEIT

Auswirkung von Additiven auf Härte und Verschleiß galvanisch abgeschiedener Goldschichten

Autor:

Herr B. Eng. Michael Markus

Studiengang:

Maschinenbau

Seminargruppe:

MB13wO-M

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Frank Köster

Zweitprüfer:

Dipl.-Ing.(FH) Christian Grieger

Einreichung:

Mittweida, 29.04.2016

Verteidigung/ Bewertung:

Mittweida, 2016

Bibliografische Angaben

Markus, Michael:

Auswirkung von Additiven auf Härte und Verschleiß galvanisch abgeschiedener Goldschichten

Effect of additives on hardness and wear resistance electroplated gold layers

XII, 71, XVII, A-5 Seiten, Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Masterarbeit, 2016

Abstract:

Gold findet häufig als Beschichtungswerkstoff für Stecker und Steckkontakte Anwendung. Die geringe Fähigkeit des Materials mechanische Belastungen zu ertragen wird bislang durch einen erhöhten Materialeinsatz kompensiert. Das ist weder ressourcenschonend noch wirtschaftlich wünschenswert. Darum liegt in der Verbesserung der Abrieb- und Verschleißfestigkeit ein erhebliches Potenzial. Im Rahmen der Arbeit wird ein marktüblicher Elektrolyt durch die Kombination von verschiedenen Additiven modifiziert. Aus den draus entstehenden Elektrolyten werden Goldschichten galvanisch abgeschieden und anschließend auf Härte und Verschleißresistenz untersucht. Die Auswertung der Versuche zeigt, dass auf dem Weg der Elektrolytmodifikation durch geeignete Additive eine Verringerung des Verschleißes erzielt wird. Als Grundlage für gezielte weitere Versuche werden die Ursachen für Veränderungen der mechanischen Eigenschaften wissenschaftlich beleuchtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Formelverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Problemstellung	2
1.2 Ziel der Arbeit.....	3
1.3 Vorgehensweise.....	3
2 Grundlagen.....	5
2.1 Phasengrenze Elektrolyt zur Elektrode.....	6
2.2 Bewegung der Metallionen	8
2.2.1 Migration	8
2.2.2 Konvektion	9
2.2.3 Diffusion	9
2.3 Elektrochemische Reaktion	10
2.3.1 Thermodynamische Betrachtung.....	10
2.3.2 Kinetische Hemmungen	12
2.4 Konsequenzen für den Beschichtungsprozess	13
2.4.1 Abscheidung von Legierungsschichten	14
2.4.2 Grenzen der Abscheidung.....	15
2.5 Galvanische Abscheidung von Goldschichten	16
2.6 Pulse Plating	17
2.6.1 Pulsformen.....	17
2.6.2 Pulsstromabscheidung von Goldschichten	19
3 Versuchsvorbereitung	21
3.1 Ausgangselektrolyt „Dodurex COC“	22

3.2	Stromdichte-Potenzial-Kurve	23
3.2.1	Aufnahme von j-E-Kurven	23
3.2.2	Abhängigkeit der Kurven vom Goldkomplexgehalt	25
3.2.3	Veränderung der Kurven durch Additivzugabe	28
3.3	Sichtprüfung	29
3.4	Verschleißprüfung	30
3.4.1	Das tribologische System	31
3.4.2	Bedingungen der Verschleißprüfung	33
3.5	Härteprüfung	35
4	Versuchsdurchführung und –ergebnisse.....	37
4.1	Die Vergleichsbasis „Dodurex COC 3,5 g/l“	39
4.2	Beschichtung mit modifizierten Elektrolyten	40
4.3	Pulsstromabscheidung	44
4.4	Demonstratoren zur Bestimmung des Widerstands.....	46
5	Auswertung der Ergebnisse.....	49
5.1	Auswertung der Sichtprüfung	49
5.2	Auswertung der Verschleißprüfung	50
5.3	Auswertung der Härteprüfung	55
5.4	Wirkungsgrad	59
5.5	Vergleich der Prüfungen.....	60
5.5.1	Das Wichtungssystem.....	61
5.5.2	Gewichtete Ergebnisse der Versuche	63
5.6	Beurteilung der gepulsten Schichten	64
5.7	Bewertung des Übergangswiderstands	67
6	Zusammenfassung und Ausblick	69
6.1	Zusammenfassung.....	69
6.2	Ausblick.....	71
	Quellenverzeichnis.....	XIII
	Selbstständigkeitserklärung	XVII
	Anhang.....	A–1

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abbildung 2-1: Galvanische Versuchsanordnung	5
Abbildung 2-2: Phasengrenze Elektrolyt zu Elektrode nach [6].....	7
Abbildung 2-3: Stromdichte-Zeit-Diagramm für Pulse Plating	18
Abbildung 3-1: 3-Elektroden-Anordnung.....	24
Abbildung 3-2: Versuchsanordnung zur Aufnahme der j-E-Kurve.....	25
Abbildung 3-3: Stromdichte-Potenzial-Kurven verschiedener Goldkonzentrationen.....	26
Abbildung 3-4: Stromdichte-Potenzial-Kurve verschiedener Additive.....	28
Abbildung 3-5: Struktur des tribologischen System [24].....	30
Abbildung 3-6: Funktion des Tribosystems [24]	31
Abbildung 3-7: Kalomax NT.....	32
Abbildung 3-8: Kalotte in Goldschicht	32
Abbildung 3-9: Härteeindruck mit Vickers-Eindringkörper	35
Abbildung 3-10: Härte-Schichtdicken-Diagramm	36
Abbildung 4-1: Versuchsaufbau.....	38
Abbildung 4-2: Substrat im Ausgangszustand	38
Abbildung 4-3: Proben Grundelektrolyt; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	40
Abbildung 4-4: Verschleißratenbestimmung am Beispiel der Probe PS-CAS I-1	41
Abbildung 4-5: Normierte Gegenüberstellung von Härte und Verschleißprüfung	42
Abbildung 4-6: Resultierende Pulsgeometrie	45
Abbildung 4-7: Ersatzschaltbild des Versuchsaufbaus.....	45
Abbildung 4-8: Demonstratoren, links Steckertyp I, rechts Steckertyp II	46
Abbildung 4-9: Schliffdarstellung Steckertyp I.....	47
Abbildung 4-10: Schliffdarstellung Steckertyp II.....	47
Abbildung 5-1: Abhängigkeit der Verschleißrate von der Stromdichte und den Additiven	51
Abbildung 5-2: Kalotte Grenzfall I (Probe AS).....	52
Abbildung 5-3: Kalotte Grenzfall II (Probe CAS-NW)	52
Abbildung 5-4: REM-Aufnahme Kalotte Probe AS Bild 1	52
Abbildung 5-5: REM Aufnahme Kalotte Probe AS Bild 2	53
Abbildung 5-6: REM-Aufnahme Kalotte Probe CAS-NW Bild 1.....	54
Abbildung 5-7: REM-Aufnahme Kalotte Probe CAS-NW Bild 2.....	55
Abbildung 5-8: Abhängigkeit der Schichthärte von der Stromdichte und den Additiven	56
Abbildung 5-9: Phasendiagramm Gold-Cobalt [H. Okamoto, T.B. Massalski, T. Nishizawa, 1985]	57
Abbildung 5-10: Cobaltgehalt und Härte im Vergleich; beschichtet mit 1 A/dm ²	58

Abbildung 5-11: Cobaltgehalt und Härte im Vergleich; beschichtet mit 1,5 A/dm ²	59
Abbildung 5-12: Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Stromdichte und den Additiven	60
Abbildung 5-13: Klassifizierung der Messbereiche	62
Abbildung 5-14: Gepulste Goldschichten.....	65
Abbildung 5-15: Durchgangswiderstand nach verschiedenen Steckzyklen „Steckertyp I“	67
Abbildung 5-16: Durchgangswiderstand nach verschiedenen Steckzyklen "Steckertyp II"	68
Abbildung A-1: Proben Elektrolyt I; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–1
Abbildung A-2: Proben Elektrolyt II; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–1
Abbildung A-3: Proben Elektrolyt III; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–2
Abbildung A-4: Proben Elektrolyt IV; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–2
Abbildung A-5: Proben Elektrolyt V; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–3
Abbildung A-6: Proben Elektrolyt VI; links 1 A/dm ² , rechts 1,5 A/dm ²	A–3
Abbildung A-7: Cobaltgehalt und Verschleiß im Vergleich; beschichtet mit 1 A/dm ²	A–4
Abbildung A-8: Cobaltgehalt und Verschleiß im Vergleich; beschichtet mit 1,5 A/dm ²	A–4
Abbildung A-9: Vergleich von Härte und Verschleißrate	A–5

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Mögliche pH-Werte der Goldabscheidung [2].....	16
Tabelle 3-1: Arbeitsparameter DODUREX COC Elektrolyt [15]	22
Tabelle 3-2: Parameter der Verschleißprüfung	34
Tabelle 4-1: Zusammensetzung der Elektrolyten.....	38
Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Beschichtungsversuche	43
Tabelle 4-3: Parameter verschiedener Pulsgeometrien	44
Tabelle 5-1: Sichtprüfung 1 A/dm ²	50
Tabelle 5-2: Sichtprüfung 1,5 A/dm ²	50
Tabelle 5-3: Wichtungsfaktoren durch paarweisen Vergleich.....	61
Tabelle 5-4: Ranking der Beschichtungsversuche mit 1 A/dm ²	63
Tabelle 5-5: Ranking der Beschichtungsversuche mit 1,5 A/dm ²	64
Tabelle 5-6: Bewertung der gepulsten Schichten.....	66

Formelverzeichnis

Formel 2.1: Reaktionsgleichung Reduktion	6
Formel 2.2: Kathodische Wasserstoffbildung.....	6
Formel 2.3: Reaktionsgleichung Metalloxydation.....	6
Formel 2.4: Anodische Sauerstoffbildung	6
Formel 2.5: Faraday'sches Gesetz	6
Formel 2.6: 1.Fick'sches Diffusionsgesetz.....	9
Formel 2.7: Diffusionsstrom.....	10
Formel 2.8: Definitionsgleichung der elektrischen Arbeit	10
Formel 2.9: Definitionsgleichung der elektrischen Ladung.....	10
Formel 2.10: Die freie Enthalpie	10
Formel 2.11: Bedingung zum freiwilligen Ablauf von Reaktionen.....	11
Formel 2.12: Nernst'sche Gleichung.....	11
Formel 2.13: Potenzialdifferenz einer Zelle.....	11
Formel 2.14: Elektromotorische Kraft einer Zelle	12
Formel 2.15: Bedingung zur Erzwingung galvanischer Prozesse	12
Formel 2.16: Butler-Volmer-Gleichung	13
Formel 2.17: Diffusionsüberspannung	13
Formel 2.18: Grenzstromdichte	16
Formel 2.19: Definitionsgleichung der mittleren Stromdichte	17
Formel 2.20: Hall-Petch-Beziehung	20
Formel 3.1: Bestimmung der Kalottentiefe.....	34
Formel 3.2: Berechnung der Verschleißrate	34
Formel 3.3: Definitionsgleichung Härte nach Vickers.....	35

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung/ Übersetzung	Einheit
A	Fläche	m^2
AE	Arbeitselektrode (auch engl. WE)	
Au^+	Einfach positiv geladenes Goldion	
Au	Symbol für atomares Gold	
$a_{Me^{z+}}$	Aktivität der Metallionen	
α	Symmetriefaktor	
BE	Bezugselektrode (auch engl. RE)	
ca.	Zirka	
c	Konzentration	mol/l
c_0	Konzentration im Elektrolyten	mol/l
c_E	Konzentration an der Elektrodenoberfläche	mol/l
CAS	Ralufon CAS-OH	
C_i	Kapazität des Kondensators i	F
D_i	Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i	
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser (demineralisiertes Wasser)	
d	Diagonalen Länge (Härtemessung)	μm
d_k	Korndurchmesser	μm
d_{Kugel}	Kugeldurchmesser	
$\Delta E, E$	Potenzialdifferenz	V
E_0, E_i^0	Standardpotenzial (vs. NHE)	mV
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	
E-Feld	Elektrisches Feld	V/m
EMK	Elektromotorische Kraft	V
e	Elementarladung $1,6021766 \cdot 10^{-19} C$	C
e^-	Elektron mit einfacher negativer Elementarladung	
F	Faradaykonstante ca. $96485,3365 \frac{C}{mol}$	C/mol
F_p	Prüfkraft	
ΔG	Freie Enthalpie	J/mol
GE	Gegenelektrode (auch engl. CE)	
H_2O	Wassermolekül	

Abkürzung	Bedeutung/ Übersetzung	Einheit
H_3O^+	Hydroniumion	
I	Stromstärke	A
j	Stromdichte	A/dm^2
j_0	Austauschstromdichte	A/dm^2
j_D	Diffusionsstromdichte	A/dm^2
j_{gr}	Grenzstromdichte	A/dm^2
j-E-Kurve	Stromdichte-Potenzial-Kurve	
K	Konstante (z.B. Korngrenzenwiderstand)	MPa/\sqrt{mm}
K.O.-Kriterium	Ausschlusskriterium (engl. Knock Out)	
k_x	Reziproke des Löslichkeitsproduktes	
M	Molare Masse	g/mol
Me	Elementares Metallatom als Bestandteil eines Metallgitters	
Me^{z+}	Z-wertiges Metallkation	
m	Masse	g
N_A	Avogadro-Konstante ca. $6,02214129 \cdot 10^{23} mol^{-1}$	mol^{-1}
NH	Natriumhypophosphit	
NHE	Wasserstoff-Normal-Elektrode (Normal Hydrogen Electrode)	V
NW	Natriumwolframat	
n_i	Anzahl von Teilchen der Sorte i	
$n_{Kalotte}$	Anzahl der Kugelumdrehungen (Verschleißtest)	
O_2	Sauerstoffmolekül	
OCP	Ruhepotenzial (engl. Open Circuit Potential)	
PS	Phosphonsäure	
p	Umgebungsdruck	bar
Q	Ladung	C
R	Absolute Gaskonstante ca. $8,3144621 \frac{J}{mol K}$	$J/(mol K)$
REM	Rasterelektronenmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie	
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	
R_e	Streckgrenze	N/mm^2
R_i	Elektrischer Widerstand	Ω
SCE	Standard Kalomel Elektrode $E = 0,244V$ vs. NHE	SCE
Stabw.	Standartabweichung	N/mm^2
σ_0	Mechanische Spannung (Startspannung)	
T	Absolute Temperatur	K

Abkürzung	Bedeutung/ Übersetzung	Einheit
t	Zeit	s
$t_{Kalotte}$	Kalottentiefe	μm
U	Elektrische Spannung	
u.a.	Unter anderem	
V_r	Verschleißrate	
vs.	Versus lat. gegen (gegenüber)	
usw.	Und so weiter	
W_{el}	Elektrische Arbeit	J
X	Messwert	
x	Ortskoordinate	
z	Ladungszahl	
z.B.	Zum Beispiel	
δ_N	Ausprägung der Nernst'schen Diffusionsschicht	μm
η_D	Durchtrittsüberspannung	mV
η_d	Diffusionsüberspannung	mV
η_r	Reaktionsüberspannung	mV
η_k	Kristallisationsüberspannung	mV
ψ_i	Inneres Helmholtzpotenzial	mV
ψ_s	Stern-Potenzial	mV

Einheit	Bedeutung/ Übersetzung
A	Ampere
C	Coulomb
F	Farad
g, mg	Gramm, Milligramm
$HV\ 0,01$	Vickershärte Prüfkraft $0,09807N$
J	Joule
K	Kelvin
l	Liter
M	Mol pro Liter
$m, mm, \mu m, nm$	Meter, Millimeter, Mikrometer, Nanometer
mol	Mol definierte Anzahl an Teilchen
N	Newton
$\Omega, m\Omega$	Ohm, Milliohm
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

Einheit	Bedeutung/ Übersetzung
s, min	Sekunde, Minute
dm^2, cm^2, mm^2	Quadratdezimeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
V, mV	Volt, Millivolt
$^{\circ}C$	Grad Celsius
$^{\circ}$	Grad (Winkel: $1^{\circ} \triangleq 1/360$ eines Vollkreises)

1 Einleitung

Gold spielt seit jeher eine wichtige Rolle in der Geschichte der Menschheit. Schon im Zeitraum von 4600 - 4300 vor Christus wurden Gegenstände aus Gold gefertigt. Das belegen die bislang ältesten europäischen Funde aus dem Gräberfeld von Varna I in Bulgarien. [1]

Auch im weiteren Verlauf der Geschichte hat das Gold aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit und leichten mechanischen Umformbarkeit nicht an Bedeutung verloren. Funde aus nachfolgenden Epochen belegen, dass Gold je nach Epoche in Reinform (Naturgold) oder als Legierungselement hauptsächlich wegen seiner glänzenden Optik und der scheinbaren Unvergänglichkeit als Werkstoff für Schmuck oder Zahlungsmittel zur Anwendung kam. [1]

Auch heute über 6000 Jahre später hat sich das nicht geändert. Doch hat sich das Portfolio an Verarbeitungsverfahren in den letzten 150 Jahren stark erweitert. Seit dem Zeitalter der Elektronik und besonders Mikroelektronik wird Gold mehr und mehr als Funktionswerkstoff angewandt. Dies hängt mit der guten elektrischen Leitfähigkeit und dem geringen Kontaktwiderstand zusammen. Dieser kann bei Gold mit hoher Reinheit bei nur $0,2 \text{ m}\Omega$ liegen. Gold ist eines der wenigen Metalle, das in der Natur in metallischer Form zu finden ist. Schon alleine das deutet auf eine geringe Oxidationsneigung hin. Und tatsächlich bildet Gold an normaler Atmosphäre keine Oxidschicht aus, was die Erklärung für den dauerhaft geringen Übergangswiderstand ist. [2]

Die galvanische Abscheidung von Gold geht auf den Chemiker Professor Luigi V. Brugnatelli, einem Freund von Alessandro Volta, zurück. Er veröffentlichte seine Arbeit jedoch nur in seiner eigenen Zeitschrift in Pavia. Das führte dazu, dass erst über 38 Jahre später durch John Wright im Jahre 1840 das erste Patent zur galvanischen Abscheidung von Gold eingereicht wurde. Er fand heraus, dass sich Kaliumzyanid als Zusatz für die Abscheidung von Gold eignet. Damit entwickelte er einen Elektrolyten der auch heute noch als Vorreiter für moderne Gold- und Silberbeschichtungen gilt. [2]

Der Vorteil der elektrolytischen Beschichtung gegenüber anderen Verfahren lag in der Vergangenheit darin, dass kein anderes Verfahren, z. B. Plattieren, in der Lage war, so dünne Goldschichten zu erzeugen. Damit war das Verfahren schon damals ressourcenschonend. [2]

Das gilt auch heute noch. Selbst wenn andere Verfahren wie chemische oder physikalische Dampfphasenabscheidung mittlerweile in der Lage sind, ähnlich dünne Schichten zu erzeugen, ist der Aufwand noch recht hoch. Was dazu führt, dass diese Beschichtungen eventuell für Großserien aber hauptsächlich für Spezialanwendungen geeignet sind. Mit dem sehr flexiblen galvanischen Prozess stehen sie deswegen nicht in direkter Konkurrenz. [2]

Abscheidung aus cyanidischen Elektrolyten klingt immer sehr nach Gift und Gefahr. Das stimmt auch so. Dennoch sollten Kritiker bedenken, dass bei geschultem Personal und verantwortungsvollem Umgang mit den Chemikalien ein überschaubares Risiko besteht. Weiterhin sei gesagt, dass dieses Risiko ausschließlich für Produzenten (Beschichter) und Chemikalienaufbereiter besteht, nicht jedoch für den Endkonsumenten. Die Gefahr einer unsachgemäßen Entsorgung von Altelektrolyten und eine damit verbundene Umweltbelastung ist aufgrund des immer noch hohen Goldgehaltes in den Altelektrolyten unwirtschaftlich und demnach nicht zu erwarten.

1.1 Problemstellung

Das was in frühen Zeiten der Menschheitsgeschichte Gold zu einem gut bearbeitbaren Werkstoff machte, ist für die Anwendung heutzutage eher hinderlich. Die geringe Härte des Goldes verursacht in vielen Anwendungsfällen Probleme. So sind Goldschichten bei dekorativer Anwendung nur durch verhältnismäßig hohe Schichtdicken so zu gestalten, dass sie die mechanischen Belastungen im Alltag ertragen können. Auch im Bereich funktionaler Beschichtungen von Elektronikbauteilen treten die „Schwächen“ zu Tage. So überstehen z. B. Steckkontakte oder Stecker-Beschichtungen oft nur wenige Steckzyklen, bevor ihre Funktion durch mechanischen Abtrag der Goldschicht eingeschränkt wird oder verloren geht.

Die Steigerung von Härte und Verschleißresistenz birgt viel Potential bei der Lösung dieser Probleme. So kann durch eine verbesserte Härte die Schicht im dekorativen Bereich dünner ausgelegt werden und trotzdem einen hohen Widerstand gegen Zerkratzen aufweisen.

Für technische Anwendungen im Elektronik- und Mikroelektronikbereich sorgt ein geringerer Materialabtrag bei trockener Gleitreibung für Vorteile. Diese Art von Verbesserung des Verschleißverhaltens könnte die Lebensdauer vieler Bauteile erheblich verlängern und somit für einen nachhaltigen Umgang mit Ressourcen sorgen. Da Gold ein verhältnismäßig teures Material ist, können durch dünnere Schichten auch wirtschaftliche Vorteile erreicht werden.

Es gibt mehrere mögliche Ansätze die mechanischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Goldschichten zu verbessern. Die Abscheidung von Dispersionsschichten aus keramischen Nanopartikeln in einer Goldlegierungsmatrix scheint besonders Erfolg versprechend. Dafür soll die Matrix selbst bereits mit besseren mechanischen Eigenschaften aufwarten. Dieser Benefit soll neben den Abscheidebedingungen (Pulse Plating) auch durch Additive erreicht werden. Diese können bei geeigneter Wahl die Legierungszusammensetzung sowie die Gefügestruktur der Goldschicht beeinflussen. Damit werden drei von vier Verfestigungsmechanismen hervorgerufen bzw. verändert. Die Korngrenzenverfestigung ist abhängig vom Gefüge. Die Mischkristallverfestigung und Teilchenverfestigung resultieren aus der Art und Zusammensetzung der Legierung. Wird ein Werkstoff verfestigt wirkt sich das auf seine Härte aus. Oftmals geht mit der Härtesteigerung eine Verbesserung der Verschleißigenschaften einher.

1.2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen der Arbeit soll ein handelsüblicher Cobalt-Gold-Elektrolyt durch Zugabe von elektrochemisch aktiven Additiven so modifiziert werden, dass eine Grundlage für einen industriell anwendbaren Prozess zur galvanischen Abscheidung von Goldschichten mit verbesserten Verschleißseigenschaften entsteht. Dabei sollen die guten Verarbeitungseigenschaften der Goldschichten, wie Löt- und Bondbarkeit, erhalten bleiben. Auch der Kontaktwiderstand sowie die Leitfähigkeit sollen durch die Additive nicht oder nur minimal nachteilig beeinflusst werden. [9]

Die Quantifizierung der Veränderung soll mittels Verschleißprüfung auf Basis von trockener Gleitreibung erfolgen und im direkten Vergleich zum unveränderten Elektrolyten eine signifikante Verringerung der Verschleißrate aufzeigen. Weiterhin soll sich die Verbesserung in einer erhöhten Härte der Schicht nachweisen lassen. Ferner müssen die Schichten auch den Ansprüchen nach guter Haftung am Substrat, glatter und geschlossener Oberflächen für gute Kontaktierung und Korrosionsschutz genügen. [9]

Der Elektrolyt soll seine gute Badstabilität beibehalten und weiterhin in einem möglichst großen Stromdichtebereich angewandt werden können. Dabei soll die Stromausbeute nur geringfügig nachlassen (mit gewissen Einbußen ist aufgrund der elektrochemischen Aktivität der Additive zu rechnen) und die Streufähigkeit des Elektrolyten erhalten bleiben. Aus ökologischen sowie auch ökonomischen Gründen sollte die Goldkonzentration im Elektrolyten so gering wie möglich und die Badführung so einfach wie möglich gehalten werden. Auch die Einsatztemperatur soll vor dem Hintergrund der Energieeffizienz in einem Bereich liegen der 60°C nicht überschreitet. [9]

1.3 Vorgehensweise

Als Grundlage dient eine auf den Voruntersuchungen von Herrn Christian Grieger zurückgehende Auswahl an Additiven. Diese resultiert aus Löslichkeits- und Mischbarkeitsversuchen im Reagenzglas. Geforderte Voraussetzungen für die Eignung der geprüften Chemikalien als Additive waren zu diesem Zeitpunkt, dass sich keine Niederschläge im Elektrolyten bilden und sich keine Phasentrennung sowie Zerfall bzw. Umkomplexierung von vorhandenen Komplexen einstellt.

In weiteren Voruntersuchungen zur erneuten Eingrenzung der Auswahl wurden mit Hilfe von Stromdichte-Potential-Kurven erst die elektrochemische Aktivität der Additive alleine (gelöst in DI-Wasser bzw. verdünnt mit DI-Wasser) und dann im Zusammenspiel mit dem Elektrolyten untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Potentiale, bei denen verstärkte Kathodenreaktionen sichtbar wurden, in einem ähnlichen Bereich befanden wie das Potential im Arbeitsbereich des Grundelektrolyten.

Im Rahmen einer studienbegleitenden Projektarbeit wurden Elektrolyten mit diesen Additiven angesetzt und Probebeschichtungen durchgeführt. Dabei fiel auf, dass ein Ansatz nach den

ersten Abscheidungen über Nacht einen Niederschlag bildete und seine Farbe von dunkelrot in braun wechselte. Das widersprach der Forderung nach Badstabilität und führte zum Ausschluss einer weiteren Chemikalie als Additiv.

Alle anderen Additive sorgten nicht für solche Ausfallerscheinungen und konnten zur Erzeugung untersuchbarer Schichten genutzt werden.

Die Prüfung der Schichten bezüglich Härte sowie Verschleiß zeigte, dass alle Additive zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften führten. Nicht alle waren Verbesserungen. So konnte eine weitere Substanz, welche Verschleiß, Härte und Wirkungsgrad stark verschlechterte als ungeeignet identifiziert werden. Die anderen Additive verbesserten meist nur eine der beiden Eigenschaften und das auch nicht in dem Maß, dass es der Zielstellung entspricht. Darum sollen als Schwerpunkt dieser Arbeit Systeme untersucht werden, die aus Kombination zweier dieser Additive, dem Grundelektrolyten und dem Goldsalz bestehen.

Dafür wird zuerst die elektrochemische Aktivität der Additive näher untersucht. Stromdichte-Potential-Kurven werden als geeignetes Hilfsmittel aufgenommen und diskutiert.

Anschließend werden Goldschichten aus den modifizierten Elektrolyten auf vernickelte Keramiksubstrate galvanisch abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt mit verschiedenen Stromdichten, um den sich daraus ergebenden Einfluss bewerten zu können. Die erzeugte Schichtdicke soll mindestens 10 μm betragen, um eine Mikrohärteprüfung nach Vickers durchführen zu können. Beurteilt werden die Schichten mit einer Sichtprüfung auf optische Qualität. Dabei werden Glanz, Haftfestigkeit und Rissfreiheit bewertet. Eine vergleichende Verschleißprüfung mit dem „Kalomax NT“ der Firma BAQ wird durchgeführt. Die Auswertung dieses Versuches erfolgt über die Bestimmung des Abtragvolumens pro Weg und aufgebrachter Normalkraft. Der dritte Untersuchungsschwerpunkt liegt in der oben bereits erwähnten Mikrohärteprüfung.

Ein weiteres Potenzial der Verbesserung von mechanischen Eigenschaften galvanischer Schichten liegt in den Abscheidebedingungen. Diese können durch gepulste Ströme stark verändert werden. Deswegen wird in weiteren Versuchen geprüft, ob und mit welcher Pulsform Pulse Plating mit dem Elektrolyt möglich ist.

Zur abschließenden Beurteilung werden die ermittelten Ergebnisse einander gegenüber gestellt. Ein Vergleich zwischen den Versuchen dieser Arbeit mit Erkenntnissen aus vorangegangenen Untersuchungen liefert die Möglichkeit, die geeignetste Art der untersuchten Elektrolytmodifikation zu erkennen.

Eine abschließende Validierung der Ergebnisse der Forschung wird durch die Beschichtung von Demonstratoren gegeben. Diese werden von einem externen Labor untersucht. Die daraus gewonnen Ergebnisse werden in der Auswertung mit dargestellt.

Bei der Umsetzung dieses Vorhabens wird von den im Folgenden beschriebenen Grundlagen ausgegangen.

2 Grundlagen

Unter galvanischer Metallabscheidung wird das, durch eine äußere Stromquelle erzwungene Abscheiden von elementaren Metallschichten oder -legierungsschichten aus Elektrolyten verstanden. [3] „Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in gelöster, flüssiger oder fester Form als ionische Leiter den elektrischen Strom leiten können.“ [4] Die Grundlage dafür bildet die Elektrochemie.

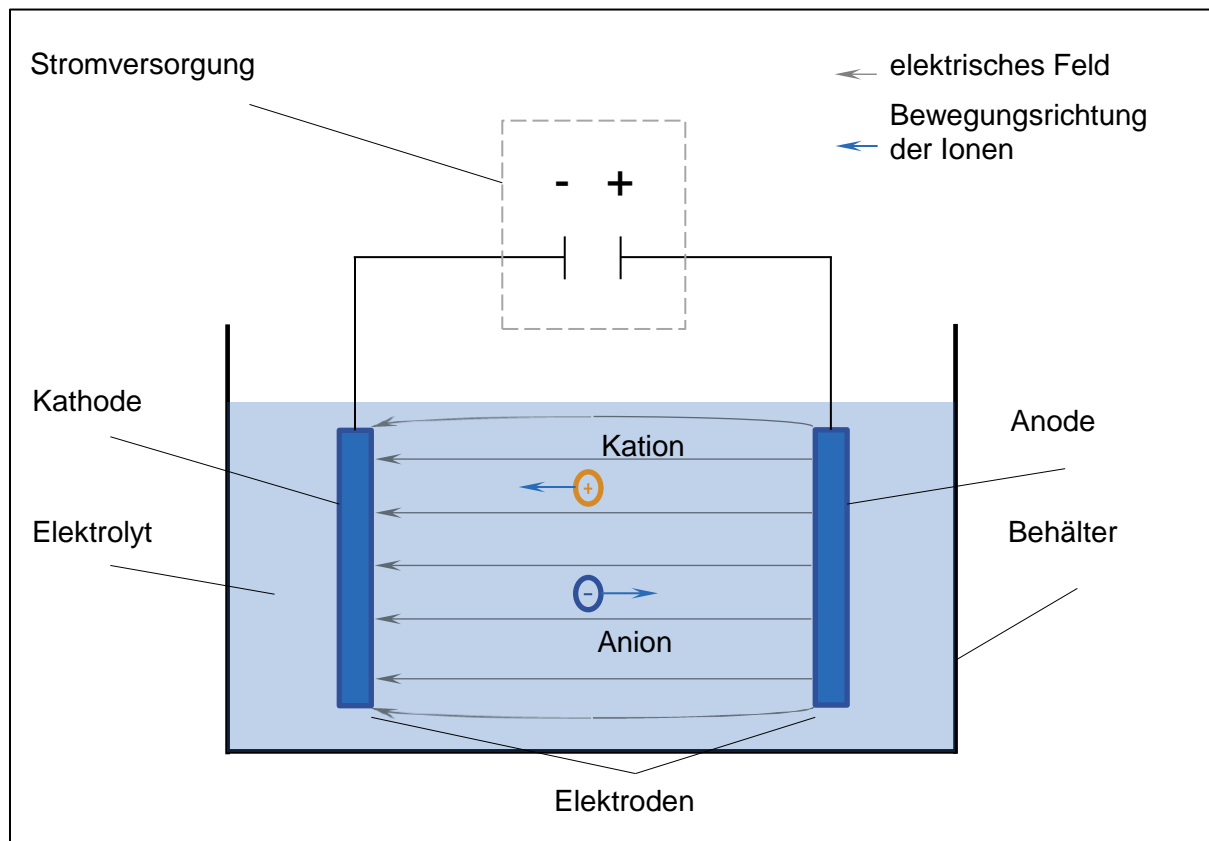


Abbildung 2-1: Galvanische Versuchsanordnung

Taucht man zwei leitfähige Substrate (Elektroden) in einen Elektrolyten (siehe Abbildung 2-1) und legt zwischen beiden eine elektrische Spannung an, beginnen die Ionen in der Flüssigkeit zu wandern. Die Anionen bewegen sich in Richtung Anode (+Pol), während die Kationen von der Kathode (-Pol) angezogen werden. Diesen Vorgang nennt man Elektrophorese. [5]

Übersteigt die Polarisation der Elektroden einen für die jeweiligen Ionen spezifischen Wert, sind die Kationen in der Lage, aus der Kathode Elektronen aufzunehmen und dadurch reduziert zu werden (Formel 2.1 und Formel 2.2). An der Anode können die Anionen Elektronen abgeben und demnach oxidiert werden (Formel 2.3 und Formel 2.4). Dieser Vorgang wird als Elektrolyse bezeichnet und führt unter den im Weiteren beschriebenen Umständen zu einer Schichtbildung an den Elektroden. Dekorative und technische Beschichtungen von Werkstoffen können damit erzeugt werden. [5]



Die dabei an der Elektrode theoretisch abgeschiedene Masse lässt sich durch die Formel 2.5 berechnen. Sie ist proportional zur molaren Masse M des Reaktionsprodukts und dem während der Zeit t geflossenem Strom I . Das Formelzeichen F steht für die Faradaykonstante und z_i ist die Ladungszahl der Ionen. Diese theoretische Masse ist die Bezugsmenge für die Berechnung des elektrochemischen Wirkungsgrades.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2.5)$$

Damit diese Reaktionen ungehindert ablaufen können, müssen ausreichend Edukte an die Elektrode transportiert werden, genügend Potenzialüberschuss für den Ladungsträgerdurchtritt vorhanden sein und ausreichend Produkte von der Elektrode abtransportiert werden.

Welche Vorgänge dabei im Einzelnen ablaufen und welche Bedingungen eingehalten werden müssen, ist im weiteren Verlauf beschrieben. Dabei wird hauptsächlich auf die Kathodenvorgänge eingegangen.

2.1 Phasengrenze Elektrolyt zur Elektrode

Beim Transport der Produkte bzw. Edukte vom „Inneren“ des Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche oder umgekehrt sind nach Modellvorstellung verschiedene Schichten zu durchqueren. Die Abbildung 2-2 zeigt das für technische Anwendungen ausreichend vereinfachte Modell mit der Nernst'schen Diffusionsschicht sowie der diffusen und starren Helmholtzschicht. Ausgehend vom Elektrolyten, in dem die Ionen und Lösemittelmoleküle durch Konvektion und Elektro-Migration bewegt werden können, ist die Nernst'sche Diffusionsschicht der Bereich, in dem der Teilchentransport ausschließlich durch Diffusion stattfindet. Die Ausprägung der Schicht kann in Abhängigkeit der Elektrolytbewegung von ca. 200 μm auf 0,1 μm verringert werden. Aufgrund von Adhäsion und Kohäsion wird jedoch niemals der Wert Null erreicht. [6]

Dem schließt sich die diffuse Helmholtzschicht an. Diese Schicht ist durch einen exponentiellen Potentialabfall gekennzeichnet. Die Ursache dafür ist eine Menge an Ionen der gleichen Ladungsart, welche aufgrund der entgegengerichtet geladenen Elektrode angezogen wurden. Die Anordnung der Moleküle in dieser Schicht ist noch aufgelockerter als in

der anschließenden starren Helmholtzschicht. Begründet wird dies in der Literatur mit der Interaktion noch hydratisierter Ionen. [7,10]

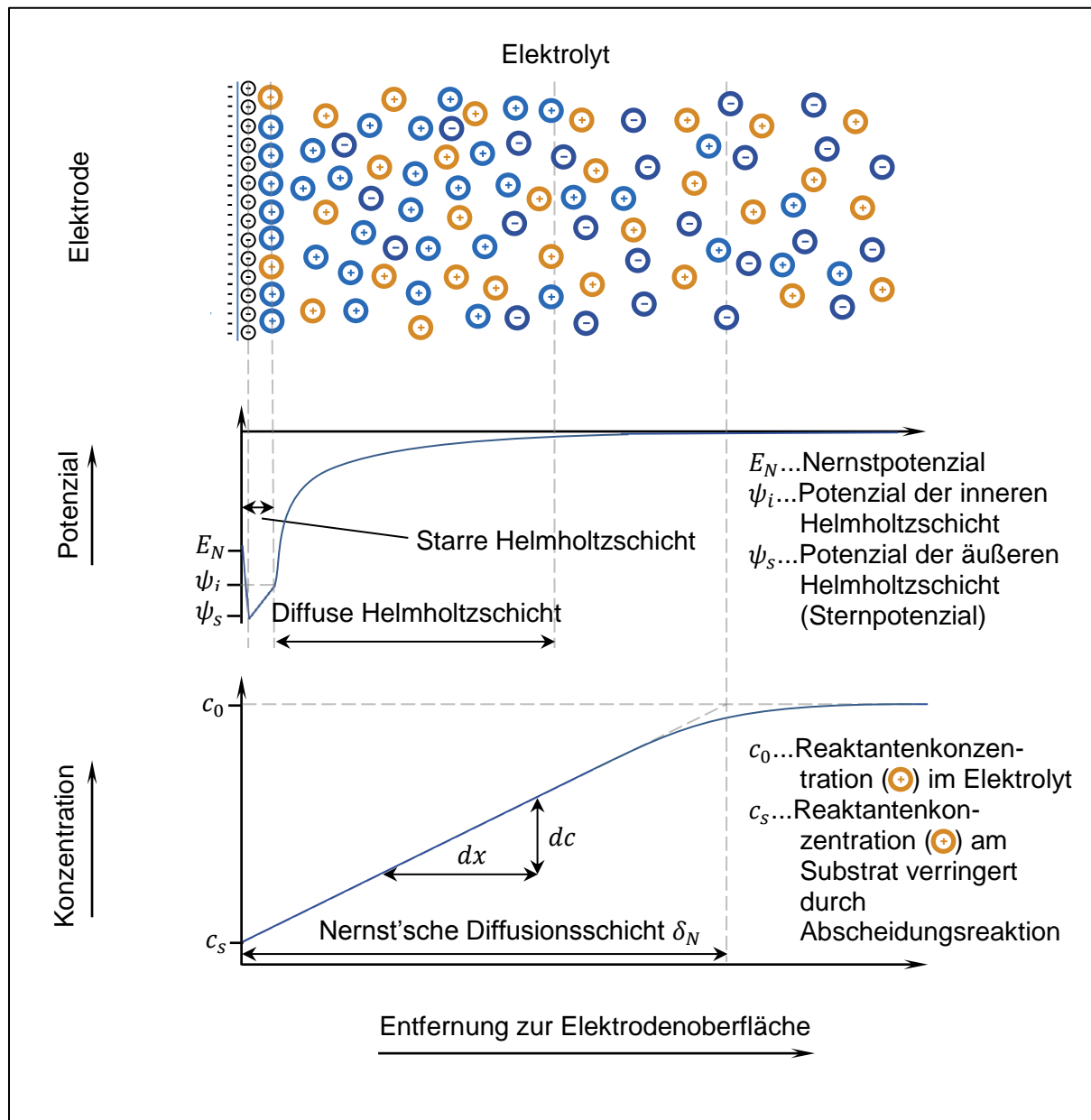


Abbildung 2-2: Phasengrenze Elektrolyt zu Elektrode nach [6]

Die starre Helmholtzschicht bildet den Teil der elektrischen Doppelschicht mit der größten Ordnung. Das Potential wird in dieser Schicht nochmals in inneres und äußeres Potential unterschieden. Das kommt dadurch zustande, dass sich hier im Modell tatsächlich entgegengesetzt geladene Ladungsträger gegenüberstehen. Das sind der Elektronenüberschuss oder -mangel im Elektronenleiter (Substrat) und die Ionen sowie adsorbierte, ausgerichtete Lösemittelmoleküle im Ionenleiter (Elektrolyt). In dieser ca. 10nm dicken Schicht haben die adsorbierten Metallionen ihre Hydrathülle bereits teilweise abgelegt. Die Potentialänderung verläuft in diesem Bereich linear. [6,20]

Die meisten Metallionen müssen bei einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess alle diese Schichten durchqueren. Dabei kommen die folgend beschriebenen Transportmechanismen mit ihren jeweiligen Triebkräften zum Einsatz.

2.2 Bewegung der Metallionen

Die Produkte, die zur Kathode gelangen müssen, sind freie oder komplexierte Metallionen. In wässrigen Lösungen kommen diese häufig von einer Hydrathülle umschlossen vor. Sie entsteht durch Anlagern des negativen Ladungsschwerpunktes der polaren Wassermoleküle am Kation (äquivalent positiver Ladungsschwerpunkt beim Anion). Da demnach der positive Ladungsschwerpunkt der Wassermoleküle nach außen zeigt, bleibt die Ladung des Teilchens nach außen hin gleich. Das Volumen und damit auch die Oberfläche des Teilchens haben sich dadurch jedoch erheblich vergrößert und die Ladung ist auf eine größere Fläche verteilt. Das hat zur Folge, dass je größer die Hydrathülle ist, die Wirkung der Ionenladung auf die sie umgebenden einzelnen Wassermoleküle geringer wird, bis sie von anderen Wirkungen überlagert werden kann. Dadurch ist die Größe der Hydrathülle in Abhängigkeit von der Ionenladung und den Ionendurchmessern elementspezifisch. [11]

2.2.1 Migration

Die hydratisierten Metallionen stoßen aufgrund ihrer Größe öfter mit Lösemittelmolekülen oder anderen solvatisierten Ionen zusammen. Das hat zur Folge, dass die Bewegung der einzelnen Moleküle auch im elektrischen Feld eher der „Zickzackbahn“ einer Braun'schen Molekülbewegung ähnelt. Dennoch kommt im Mittel der Bewegungen über alle gleichnamig geladenen Ionen ein gerichteter Nettoteilchenstrom zustande, wenn ein äußeres elektrisches Feld anliegt. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung resultiert auf dem Gleichgewicht zwischen Beschleunigung der Ionen im E-Feld und der Reibung aufgrund der Stoßprozesse mit anderen Molekülen (vergleichbar mit Ohm'schen Widerstand in Elektronenleitern).

Die Beschleunigung basiert auf der anziehenden bzw. abstoßenden Wirkung von elektrisch gegensätzlichen bzw. gleichnamigen Ladungen - ist also ein auf dem natürlichen Drang zur Beseitigung eines Potenzialunterschieds beruhender Mechanismus. Woraus der Potentialunterschied resultiert, das heißt, ob er von außen durch eine Spannungsquelle aufgeprägt wird oder aus dem Redoxverhalten des Systems selbst stammt, spielt keine Rolle.

Trotz der im galvanischen Prozess definitionsgemäß angelegten äußeren Spannung hat der Transportmechanismus der Migration nur wenig Einfluss auf die galvanische Metallabscheidung. Dies liegt daran, dass die meisten kommerziellen wie auch experimentellen Elektrolyte erhebliche Mengen von Leitsalzen, deren Ionen nicht an der Schichtbildungsreaktion beteiligt sind, beinhalten. [12,13]

2.2.2 Konvektion

Die Konvektion ist ein Transportmechanismus, der auf dem Ausgleich von Druckunterschieden beruht. Der Druckunterschied kann verschiedene Ursachen haben. Basierend darauf lässt sich Konvektion in:

- natürliche Konvektion (natural convection)
- beeinflusste Konvektion
- erzwungene Konvektion (forced convection)

einteilen. Aufsteigend nimmt der Einfluss von außen zu. Die natürliche Konvektion entsteht als Ausgleich von lokalen Temperaturunterschieden. Diese erzeugen lokale Dichteunterschiede, welche wiederum einen Druckunterschied zur Folge haben.

Die beeinflusste Konvektion ist die Elektrolytbewegung, die auftritt, wenn z. B. an der Kathode neben der gewünschten Metallabscheidung eine Gasentwicklung stattfindet. Das an der Elektrodenoberfläche produzierte Gas bildet Blasen, die aufgrund der geringeren Dichte im Elektrolyten einen Auftrieb erfahren. Ist der Auftrieb größer als die Adhäsionskraft zwischen Substratoberfläche und Gas, steigt die Blase auf und versetzt dabei die umgebende Flüssigkeit in Bewegung.

Die erzwungene Konvektion beruht auf künstlich von außen in das System eingebrachten Druckunterschieden, die eine starke Relativbewegung zwischen Elektrode und Elektrolyt erzeugen. Das kann durch Rühren, Anströmen, Gas einblasen und Ultraschall hervorgerufen werden. [9]

2.2.3 Diffusion

Diffusion ist die Bewegung, die in der Nernst'schen Diffusionsschicht vorliegt. Angetrieben durch einen Konzentrationsgradienten, wandern die Moleküle in Richtung niedriger Konzentration. Auch dieser Transport dient demnach dem Ausgleich von Unterschieden. Die Geschwindigkeit, mit der die Diffusion abläuft, ist im Wesentlichen eine Funktion des Konzentrationsgradienten und der Temperatur. Beschreiben lässt sie sich durch das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz (Formel 2.6).

$$\frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = D_i \frac{dc}{dx} \quad (2.6)$$

Mit der verbalen Aussage: Die Anzahl n_i an Teilchen, die in einer Zeit t eine senkrecht zur Bewegungsrichtung stehende Fläche A durchqueren, ist direkt proportional zum Konzentrationsgradienten. Der Konzentrationsgradient $\frac{dc}{dx}$ ist das Verhältnis des Konzentrationsunterschieds dc eines Stoffes zur Strecke dx , die zwischen den einzelnen Konzentrationen liegt. Der Proportionalitätsfaktor D_i beinhaltet dabei Spezifika wie Temperatur, Molekülgröße und Molekülgeometrie. [14]

Diffundieren Ladungsträger wie Ionen, entspricht das einem elektrischen Strom. Dieser lässt sich mit Hilfe der Gleichung 2.7 theoretisch ermitteln.

$$j = z_i F \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = z_i F D_i \frac{dc}{dx} \quad (2.7)$$

Genau genommen ist j kein Strom, sondern eine Stromdichte, aber die Multiplikation mit der betrachteten Fläche ergibt tatsächlich einen Strom. [6]

2.3 Elektrochemische Reaktion

Nachdem geklärt ist, wie der Produkt- und Edukt-Transport vonstatten geht, bleibt noch die eigentliche elektrochemische Reaktion zu betrachten. Darunter ist der Durchtritt der Ladungsträger durch die Doppelschicht hin zur Elektrode zu verstehen. Die Theorie umfasst auf diesem Gebiet die thermodynamischen Voraussetzungen, die mit Hilfe zahlreicher tabellierter Werte zu bestimmen sind und die kinetischen Hemmungen. Um die Reaktionsbedingungen abschätzen zu können, müssen beide näher betrachtet werden. [9]

2.3.1 Thermodynamische Betrachtung

Damit eine Reaktion freiwillig abläuft, muss das System wenigstens theoretisch in der Lage sein, Arbeit zu verrichten. Die elektrische Arbeit W_{el} ist wie in Formel 2.8 als Produkt aus elektrischer Spannung ΔU und Ladung Q definiert.

$$W_{el} = \Delta U \cdot Q \quad (2.8)$$

Dabei ist die Ladung die Summe aller Einzelladungen der Ionen. Bezieht man die Formel auf ein Mol eines Stoffes, ist die Ladung die Anzahl der Ladungsträger multipliziert mit ihrer Ladung. Die Teilchenzahl in einem Mol ist durch die Avogadro-Konstante N_A definiert. Die kleinste mögliche Ladung, die ein Teilchen haben kann, entspricht der eines Elektrons und wird durch die Elementarladung e verkörpert. Die Ladung eines Ions kann immer nur ein ganzzahliges Vielfaches z dieser Ladung betragen. Demzufolge ist z die Ladungszahl des Ions (z.B. Au^+ : $z = 1$, Au^{2+} : $z = 2$). Somit kann für Q geschrieben werden:

$$Q = e \cdot z \cdot N_A = z \cdot F \quad (2.9)$$

Da eine elektrische Spannung nichts anderes ist als eine Potentialdifferenz ΔE , erhält man durch Einsetzen der Formel 2.9 in Formel 2.8 und Ersetzen der elektrischen Arbeit durch die freie Enthalpie ΔG die Formel 2.10. [5]

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (2.10)$$

Auch bei elektrochemischen Reaktionen gilt wie bei anderen chemischen Reaktionen, dass sie nur dann ablaufen, wenn die Änderung der freien Enthalpie kleiner Null ist (Formel 2.11).

Da z für Kationen nur Werte größer als Null annehmen kann und F ebenfalls eine Konstante größer Null ist, muss auch die Potenzialdifferenz positive Werte annehmen, damit die Reaktion theoretisch freiwillig abläuft. [5]

$$\Delta G < 0 \quad (2.11)$$

Ein Potential selbst ist keine direkt messbare Größe. Es können immer nur Potenzialdifferenzen zu einem Bezugspunkt bestimmt werden. Deswegen gibt es für die Tabellierung von Werten die folgende Konvention:

- Potenzialdifferenzen werden bezüglich einer Wasserstoff-Normal-Elektrode (NHE) angegeben.
- Die Angaben gelten bei einer Temperatur von $T = 298K$
- Die Angaben gelten für Normdruck von $p = 1013mbar$
- Die Angaben gelten bei einer Reaktantenkonzentration von $c = 1mol/l$

Die Anpassung der tabellierten Potentiale auf die angewendeten Versuchsbedingungen ist durch die Nernst'sche Gleichung (Formel 2.12) möglich.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (2.12)$$

Darin kommen die Werte E_0 als die oben beschriebenen, tabellierten Standardwerte, R der allgemeinen Gaskonstante und der Aktivität a der Metallionen vor. Das so berechnete Potenzial sagt aus, welche Potentialdifferenz die betrachtete Elektrode gegenüber einer NHE im Gleichgewicht hat. [20]

Beachtet man, dass Reaktionen für den galvanischen Prozess nicht nur an einer Elektrode ablaufen, ergibt sich die Potenzialdifferenz der galvanischen Zelle aus der Differenz der zu den jeweiligen Elektroden gehörenden Potentiale (Formel 2.13). Wobei ΔE_{II} das positivere Potenzial ist. [5]

$$\Delta E_{Zelle} = \Delta E_{II} - \Delta E_I \quad (2.13)$$

Darauf aufbauend ist es auch möglich, die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden durch Summation der Einzelpotentiale nach Formel 2.14 zu ermitteln. Das Ergebnis ist in der Literatur unter elektromotorischer Kraft (EMK) zu finden. Nimmt die EMK einen positiven Wert an, ist aus Gleichung 2.10 zu schließen, dass die Reaktion freiwillig abläuft. Die Zelle ist damit ein galvanisches Element (eine Batterie). [20]

Negative Werte der EMK führen nach Formel 2.10 zu einer positiven freien Enthalpie und laufen demnach nur unter Zwang in diese Richtung ab. Erreichen kann man das, indem eine äußere Spannungsquelle ein, die EMK überwindendes, entgegen gerichtetes Potential aufzwingt. Eine solche Zelle wird elektrolytische Zelle genannt und spiegelt den Sachverhalt der galvanischen Metallabscheidung wider. [20]

$$E_{EMK} = \left(E_{II}^0 - E_I^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln k_x \right) \quad (2.14)$$

Der Faktor k_x ergibt sich dafür aus dem Massenwirkungsgesetz der Aktivitäten der Produkte und Edukte der gesamten Redoxreaktion (kathodische Reduktion und anodische Oxidation).

Im Ergebnis der Überlegung kann damit ermittelt werden, welche äußere Spannung mindestens angelegt werden muss, um den Vorgang zu erzwingen. Die Größe des durch die äußere Spannung aufgeprägten Potentials, damit Formel 2.11 erfüllt ist, lässt sich einfach durch Formel 2.15 bestimmen.

$$|E_{EMK}| < -|U| \quad (2.15)$$

Diese thermodynamische Betrachtung nach den Stockholmer Konventionen von 1953 gilt jedoch ausschließlich im Gleichgewichtszustand. Das bedeutet Messwerte und Berechnungen stimmen nur dann überein wenn die Potenzialmessung im stromlosen Zustand (siehe Kapitel 3.2.1) stattfindet. Außerdem müssen die zur Berechnungen nötigen Reaktionsgleichungen konventionsgerecht aufgestellt werden. [20]

2.3.2 Kinetische Hemmungen

Das war bisher die thermodynamische Betrachtung, die nur aussagt, ob eine Reaktion theoretisch freiwillig ablaufen kann. Das bedeutet aber nicht gleichzeitig, dass sie spontan abläuft. Viele Reaktionen benötigen einen Energieüberschuss, um die kinetische Hemmung zu überwinden. Der dafür nötige Potentialüberschuss ist die Überspannung η . Sie kann je nach dominierendem Einfluss auf die folgenden Ursachen zurückgeführt werden [6]:

1. Durchtrittsüberspannung η_D
2. Diffusionsüberspannung η_d
3. Reaktionsüberspannung η_r
4. Kristallisationsüberspannung η_k

Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung ist die Spannung, die nötig ist, um die kinetische Hemmung der Elektronen-Durchtrittsreaktion von der Elektrode (feste Phase) in den Elektrolyten (flüssige Phase) zu überwinden, d. h., die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion bereitzustellen. Die Höhe dieser Spannung hängt demnach hauptsächlich vom Elektrodenmaterial ab. Bis zum Erreichen dieser Überspannung findet keine Reaktion statt. In diesem Bereich spricht man von einer Polarisierung der Elektrode. [6]

Die Butler-Volmer-Gleichung (Formel 2.16) stellt eine Beziehung zwischen der Durchtrittsstromdichte j_D und der Überspannung η_D her.

$$j_D = j_0 \cdot \left(e^{\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \right)} \right) \quad (2.16)$$

Dabei ist j_0 die Austauschstromdichte, α der Symmetriefaktor zwischen anodischer und kathodischer Reaktion an der gleichen Elektrode. [20]

Diffusionsüberspannung

Diffusionsüberspannung ist die Überspannung, die zusätzlich zu η_D zu überwinden ist, wenn die Reaktion vom Transport der Reaktanten durch die Nernst'sche Diffusionsschicht begrenzt wird. Sie hängt vom Unterschied der Reaktantenkonzentration im Elektrolyten und an der Elektrodenoberfläche ab. Die Formel 2.17 stellt eine Beziehung zwischen Diffusionsüberspannung und Konzentrationsunterschied her. [6]

$$\eta_d = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_O}{c_E} \quad (2.17)$$

Reaktionsüberspannung

Die Reaktionsüberspannung wird durch Hemmungen von Reaktionen, die an der Durchtrittsreaktion beteiligt sind verursacht. Das können der Durchtrittsreaktion vor oder nachgelagerte Reaktionen sein, die ihrerseits im Stofftransport oder der Umsetzung gehemmt sind. [6]

Kristallisationsüberspannung

Kristallisationsüberspannung ist die Spannung, die für die Oberflächenmigration von Adatomen zur Verfügung gestellt werden muss. Ist ein Atom auf der Substratoberfläche adsorbiert, bewegt es sich in zufälligen Richtungen auf der Substratoberfläche. Beendet wird diese Bewegung entweder durch Desorption des Teilchens oder Einsortieren auf einem Gitterplatz im Metallgitter der entstehenden Schicht. Dieser Vorgang ist zwingend, damit es überhaupt zur Entstehung einer Metallschicht mit ihren üblichen Eigenschaften (Gittertyp, Gitterparameter usw.) kommen kann. [6]

2.4 Konsequenzen für den Beschichtungsprozess

Wie kann die Abscheidung von Metallschichten oder Metalllegierungsschichten beeinflusst werden, sodass sich Oberflächeneigenschaften einstellen, die dem Ziel der Arbeit entsprechen? Dafür muss erst einmal geklärt werden, wie es überhaupt möglich ist, Legierungen abzuscheiden und anschließend kann betrachtet werden, wo die physikalischen Grenzen liegen, die von der Natur vorgegeben sind.

2.4.1 Abscheidung von Legierungsschichten

Will man zwei Metalle (Voraussetzung für Legierungsschichten) gleichzeitig aus einem Elektrolyten abscheiden, ist schon in der elektrochemischen Spannungsreihe (Auflistung der Standardpotentiale E_0) zu sehen, dass es keine zwei Metalle gibt, die das gleiche Standardpotential haben. Das hat zur Folge, dass unter Normbedingungen beim Anlegen eines kathodischen Potentials erst das edlere Metall abgeschieden wird und nichts oder nur sehr wenig des unedleren Metalls.

Durch Annähern der Potentiale beider Legierungsbestandteile kann dieses Problem behoben und für gezielte Legierungszusammensetzungen ausgenutzt werden. Dafür gibt es zwei Ansätze: Große Potentialdifferenzen können aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des Potentials mit geeigneten Komplexen der Metalle angeglichen werden. Dabei ist es wichtig, dass der Komplex nicht zu stabil ist und nicht beide Metallionen in gleichem Maße komplexiert werden. Dem liegt die Chemie der Komplexbildungsgleichgewichte zugrunde. Diese besagt, dass je nach Komplexstabilität nur noch ein kleiner Teil der Metallionen unkomplexiert in der Lösung vorliegt. Das kommt einer drastischen Konzentrationsverringerung gleich, ohne dass während der Reaktion ständig homöopathische Mengen Metallionen nachdosiert werden müssen um die Bedingungen über einen Zeitraum konstant zu halten. Das findet im für die Versuche genutzten Grundelektrolyten bereits Anwendung, indem das Gold in Form von Goldcyanid zugegeben wird. Goldcyanid ist ein recht starker Komplex und in der Lage, das Potential von Gold ($E_0(\text{Au}^+|\text{Au}) = +1,69\text{V}$) auf ein negatives Potential in der Nähe von Cobalt zu senken. [8]

Kleine Potentialdifferenzen können durch direkte Variation der Konzentration der Metallionen im Elektrolyten angeglichen werden. Die Berechnungsgrundlage dafür liefert die Nernst'sche Gleichung 2.12.

Ein weiterer möglicher Ansatz ist die Manipulation der verschiedenen Überspannungen. Dies kann mittels Additiven auf unterschiedliche Weise erreicht werden. Beispielsweise kann die Durchtrittsüberspannung durch bessere Benetzung gesenkt werden. Dafür könnten Tenside zum Einsatz kommen.

Die Erweiterung der Legierung von einem Zweistoff- zu einem Dreistoffsystem kann durch Zugabe von Metallsalzadditiven erzwungen werden.

Unter hier nicht näher beschriebenen und wenig erforschten Umständen ist es möglich, nichtmetallische Moleküle als Co-Abscheidung in die Schicht einzubauen.

Durch Pulse Plating wird die Beschichtung periodisch unterbrochen, dadurch könnte das Gleichgewicht zwischen Keimbildung und Keimwachstum zugunsten der Keimbildung verschoben werden. Das führt dann zu einem feineren Gefüge und ist somit ebenfalls zielführend. Auch die Legierungszusammensetzung wird durch diese Art der Abscheidung beeinflusst. Da die Pulsstromdichte j_p meist höher ist als bei Gleichstrombeschichtung verändern sich auch die Potenzialverhältnisse in der Elektrolysezelle.

2.4.2 Grenzen der Abscheidung

Die Forderung nach einem weiten Stromdichtebereich zur Anwendung des Elektrolyten lässt darauf schließen, dass es Grenzen für die galvanische Abscheidung gibt. Diese sind bei wässrigen Elektrolyten durch die elektrolytische Zersetzung des Wassers physikalisch vorgegeben.

Der Blick in die elektrochemische Spannungsreihe verrät, dass die Bildung von molekularem Wasserstoff thermodynamisch bei einem Potenzial von 0V möglich ist. Dieses Potenzial ist - wie bereits erörtert - nicht alleine ausschlaggebend, da eine Potenzialverschiebung, mittels pH-Wert Anpassung zu niedrigeren Werten der Abscheidepotentiale erreicht werden kann. Dennoch hat auch das seine Grenzen, da extreme pH-Werte weder für die Elektrolytstabilität noch für jedes Substrat förderlich sind.

Ein anderer Gesichtspunkt wurde dabei auch noch nicht betrachtet. Das ist die kinetische Hemmung der Reaktion der Wasserstoffbildung. Diese spielt in der Elektrochemie eine große Rolle und ist unter dem Namen Wasserstoffüberspannung in der Literatur zu finden. Sie ist wie jede Durchtrittsüberspannung hauptsächlich vom Material der Elektrodenoberfläche abhängig. Das sorgt nur für bedingten Spielraum. Die Wahl eines Substrates mit möglichst hoher Wasserstoffüberspannung ist nur so lange ausschlaggebend, bis eine geschlossene Schicht vorhanden ist. Ab diesem Zeitpunkt kommt dann die Überspannung des Wasserstoffs bezüglich der Schicht zum Tragen.

Dennoch ist es genau durch diese Effekte möglich, auch unedlere Metalle (Standardpotenzial $E_0 < 0$) aus wässrigen Elektrolyten abzuscheiden. Doch es ist auch klar, dass je niedriger das Potenzial wird, mehr Energie zur Bildung von Wasserstoff aufgewendet wird und nicht - wie gewünscht - zur Metallabscheidung. Daraus ergeben sich Konsequenzen wie:

- Sehr unedle Metalle sind nicht aus wässrigen Elektrolyten abscheidbar.
- Sehr harte Komplexbildner sind nicht zur Potenzialannäherung geeignet.
- Je weiter das Abscheidepotential im Bereich kleiner Null liegt, desto geringer wird der Wirkungsgrad des Prozesses.

Eine weitere Einschränkung ist durch den Reaktantentransport zur Elektrodenoberfläche gegeben. Läuft die Abscheidung aufgrund des ausreichenden Potenzials sehr schnell ab, können nicht mehr genügend Edukte an den Reaktionsort gelangen. Man spricht dann nicht mehr von einer durchtrittskontrollierten, sondern von einer diffusionskontrollierten Abscheidung. Das führt zu einer Verarmung von abscheidbaren Kationen in der Helmholtzschicht. Dabei stellt sich ein Zustand ein, bei dem sich die Konzentration c an der Elektrodenoberfläche dem Grenzwert $\lim c \rightarrow 0$ annähert. Der dabei fließende Strom wird Grenzstrom genannt und ist über Formel 2.18 in Korrelation mit der Breite der Nernst'schen Diffusionsschicht δ_N zu bringen. Ersetzt werden dafür in Gleichung 2.17 nur dc durch $c_0 - 0$ und dx durch δ_N .

$$j_{gr} = -z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2.18)$$

Ist die Grenzstromdichte erreicht, bringt eine weitere Potentialerhöhung solange keine Stromdichteerhöhung, bis andere Reaktionen ablaufen können.

Das ist ein Effekt den man gezielt ausnutzen kann. Kommt es jedoch bei einer Abscheidung unbeabsichtigt und damit unkontrolliert vor, führt das in den meisten Fällen zu „Anbrennungen“ der Schicht. Das heißt, es bildet sich ein Niederschlag auf dem Substrat, bei dem alle gewünschten Eigenschaften wie Haftfestigkeit, elektrische Leitfähigkeit und nicht zuletzt die Optik verlorengehen. Es wirkt als wäre die Schicht angebrannt. Darum ist im Sinne einer leichten Badführung dieser Zustand ausschließlich kontrolliert einzustellen.

2.5 Galvanische Abscheidung von Goldschichten

Nach den allgemeinen Grundlagen zur galvanischen Metallabscheidung folgt jetzt eine Betrachtung der spezifischen Bedingungen für die Goldabscheidung.

Die Goldabscheidung ist aus alkalischen, neutralen, sauren und cyanidfreien Elektrolyten möglich. Die folgende Tabelle 2-1 stellt die Abgrenzung sowie Anwendungen bzw. Schichten gegenüber. Daran ist zu erkennen, dass in jeglichem pH-Bereich galvanisch vergoldet werden kann. Dies lässt ein weites Spektrum an Substratwerkstoffen zu und zeigt damit wie universell dieses Verfahren angewendet werden kann. [2]

Tabelle 2-1: Mögliche pH-Werte der Goldabscheidung [2]

Bereich	pH-Wert	Anwendung	Schicht
Alkalisch	8,5-13	Färben oder Funktional	Reines Gold und Legierungen
Neutral	6-8,5	Dekorativ oder Funktional	Reines Gold und Legierungen
Sauer	3-6	Dekorativ oder Funktional	Reines Gold und Legierungen
Cyanidfrei	6-11	Dekorativ oder Funktional	Reines Gold und Legierungen

Gold ist ein sehr edles Element ($Au^+ + e^- \rightarrow Au$ Standardpotenzial $E_0 = +1,69V$). Darum neigt unkomplexiertes Gold zur Zementation. In der Regel werden unedlere Metalle mit Goldschichten versehen. Befindet sich jedoch ein unedleres Metall in einem Elektrolyten mit Goldionen, findet an der Materialoberfläche ein Ionenaustausch statt. Durch den unkontrollierten Austauschprozess bildet sich eine Goldschicht. Diesen Vorgang nennt man Zementation. Er führt zu einer nicht haftfesten Schicht. Ein weiteres Problem entsteht

dadurch, dass es technisch schwer realisierbar ist, reines Gold in eine wässrige Lösung zu bringen. [28,29]

Das ist durch die Komplexbildung von Goldionen zu umgehen. Dadurch kann das Potenzial zur Reduktion des Goldes auf ein negativeres Potenzial abgesenkt und somit die Zementationsneigung aufgehoben werden. Weiterhin wird auf diese Weise das Problem der Löslichkeit umgangen. Beispielsweise ist das Salz Kaliumdicyanoaurat wasserlöslich und liefert negative geladene cyanidische Goldkomplexe, die genutzt werden können, um Goldelektrolyte herzustellen.

2.6 Pulse Plating

Bisher wurde ausschließlich der Beschichtungsprozess mit Hilfe von kontinuierlichem Gleichstrom betrachtet. Das ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit. Was passiert, wenn der Strom zyklisch ein- und ausgeschaltet oder gar die Polung wie bei einem Wechselstrom zeitweise gedreht wird?

Solche Ströme werden im Bereich der Galvanotechnik Pulsströme genannt und können tatsächlich zur Beschichtung von Bauteilen angewandt werden. Der Prozess wird dann Pulstromabscheidung oder Pulse Plating genannt. Die Vorteile, die sich daraus ergeben und welche Pulsformen sich in der Vergangenheit bewährt haben, werden in diesem Teil der Arbeit näher beleuchtet.

2.6.1 Pulsformen

Pulsstromabscheidung ist eine galvanische Abscheidung, bei der im Gegensatz zur Gleichstromabscheidung der Stromfluss zyklisch variiert. Dabei sind verschiedene Pulsgeometrien anwendbar. Die Abbildung 2-3 zeigt zwei geläufige Formen.[30]

Der obere Teil der Abbildung 2-3 zeigt den Verlauf eines kathodischen Pulsstromes mit einer Periodendauer T und einer Frequenz von $1/T$. Diese unterteilt sich in die Zeit T_{ein} , zu der jeweils eine Pulsstromdichte j_p fließt und die Pulspause T_{aus} , welche dem Elektrolyten zur Verfügung steht, um Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche abzubauen. Die orangene Linie symbolisiert die mittlere Stromdichte j_m welche nach der Formel 2.19 ermittelt werden kann und der äquivalenten Gleichstromdichte des Pulsstromes entspricht.[30]

$$j_m = \frac{j_p \cdot T_{ein}}{T_{ein} + T_{aus}} = \frac{j_p \cdot T_{ein}}{T} \quad (2.19)$$

Es ist zu erkennen, dass die zur Abscheidung genutzte Stromdichte j_p je nach Aufteilung des Pulses weit über der liegt, die zur Gleichstrombeschichtung angewandt wird. Die Pausen verhindern Anbrennungerscheinungen, die bei Gleichstromabscheidung aufgrund von Eduktverarmung in der Diffusionsschicht bei so hohen Stromdichten auftreten würden. Die

fließende Stromdichte ist das Resultat einer Potenzialdifferenz. Bei vorausgesetzter direkter Proportionalität der Größen Spannung und Strom besteht bei hoher Pulsstromdichte ein größerer Potenzialüberschuss bei der Abscheidung. Dadurch kann die Kristallisation begünstigt werden. Das wiederum hat Gefügeveränderungen zur Folge und wirkt sich demnach auch auf die mechanischen Schichteigenschaften aus.[30]

Das untere Diagramm der Abbildung 2-3 zeigt einen Umkehrpulsstrom, welcher aus einem kathodischen Puls, einem anodischen Puls und einer Pulspause besteht. Dabei soll im kathodischen Pulsabschnitt die Beschichtung erfolgen. Bei anodischer Polung findet je nach Niederschlag eine Einebnung der Schicht oder eine Unterstützung der Desorption von Nebenprodukten (z. B. Protonen) von der Elektrodenoberfläche statt. Die Pause dient wie beim einfachen Pulsstrom zur Elektrolytregeneration im oberflächennahen Bereich der Elektrode.

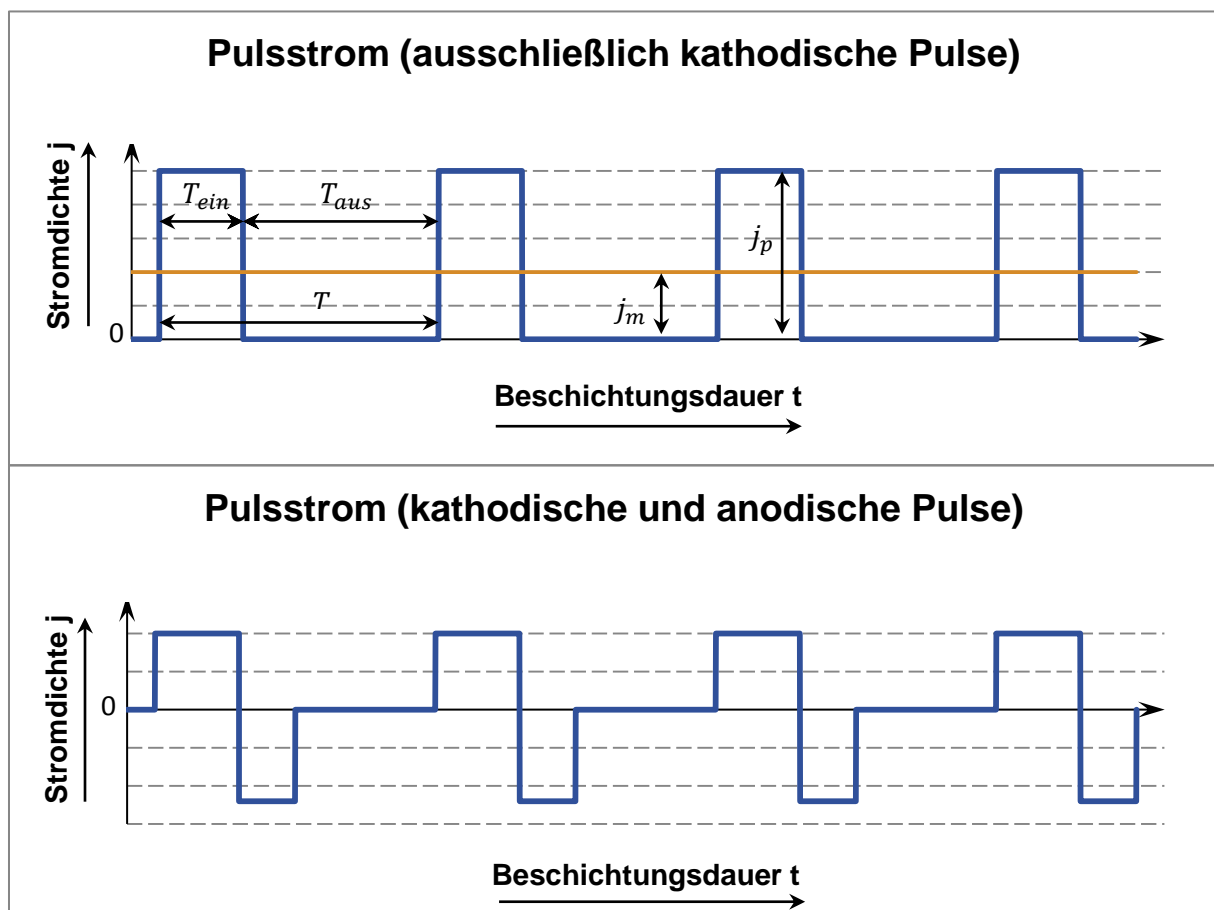


Abbildung 2-3: Stromdichte-Zeit-Diagramm für Pulse Plating

Diese Pulsform hat laut Literatur auch bei der Goldbeschichtung ihre Vorteile, birgt aber den Nachteil, dass die genutzte inerte Gegenelektrode auch mit beschichtet wird. Um gleichbleibende Versuchsbedingungen zu garantieren, müsste diese dann nach jedem Versuch aufwendig entschichtet werden.

Die beiden Kurven bilden den Idealfall ab. In der Realität ist es aufgrund der Trägheit verschiedener Elektronikbauteile nicht möglich, solche scharfkantigen „Rechteckimpulse“ zu

erzeugen. Genau darin liegt auch das Know How der Gerätetechnik für Pulse Plating Prozesse.

2.6.2 Pulsstromabscheidung von Goldschichten

Die Pulsstromabscheidung von Gold-Cobalt-Legierungsschichten aus Citrat-gepufferten, leicht sauren Cyanidbädern wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht. Dabei stimmten die meisten Autoren darin überein, dass in Abhängigkeit des Verhältnisses der Pulszeit zur Pulspause die Legierungszusammensetzung wie folgt zu beeinflussen ist: Der in die Schicht eingebaute Masseanteil des Cobalts kann durch geeignete Pulsformen deutlich erhöht werden, wobei gleichzeitig der bisher noch nicht näher betrachtete Kohlenstoffgehalt in der Schicht stark abnimmt. Dies führt zu Goldschichten, deren Dichte wesentlich höher ist als bei Gleichstromabscheidung.[30]

Der in den Legierungsschichten vorhandene Kohlenstoffgehalt resultiert laut Munier aus dem Einbau von Cobalt-Gold-Komplexen der Form $KCo[Au(CN)_2]_3$ und polymerer Blausäure $(HCN)_4$. Die Polymere konnten von F.H. Reid aus den Schichten isoliert werden. Dennoch zeigte sich in späteren Untersuchungen von Knödler, der sich mit der Bestimmung der Gehalte von gasförmigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in den Schichten beschäftigte, dass das Atomverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff nicht alleine durch Blausäurepolymere zu erklären ist.[31,32]

Die Auswirkungen der veränderten Legierungszusammensetzung auf die Eigenschaften der Goldschicht sind im Wesentlichen gekennzeichnet durch:

- Verbesserung der Lötbarkeit,
- Verringerung der Porosität,
- Verringerung des elektrischen Widerstands,
- Abnahme der Zugeigenspannungen,
- deutliche Erhöhung der Abriebbeständigkeit,
- leichte Verringerung der Härte.

Über die letzten beiden Gesichtspunkte sind jedoch in der Literatur widersprüchliche Aussagen zu finden, z. B., dass Knödler mit Pulsstrom Goldschichten erzeugte, deren Härte, trotz geringerer Fremdstoffanteile höher waren als bei Abscheidung mit Gleichstrom. Die Verschleiß- bzw. Abriebbeständigkeit nimmt nach Untersuchungsergebnissen von Fühlmann, Reid, Mäusli und Steinmann aufgrund anderer Verschleißmechanismen durch Pulse Plating ab. [30]

Die widersprüchlichen Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits geringfügige Veränderungen der Stromparameter (Pulsdauer T_{ein} , Pausenzeit T_{aus} , Lastzyklus γ , mittlere Stromdichte i_m und Pulsstromdichte i_p) Einfluss auf die Schichteigenschaften haben und auf jeden Elektrolyten bedarfsgerecht angepasst werden müssen.[30]

Aus den Untersuchungen der im Vorfeld erwähnten Personen kann geschlossen werden, dass Pulspausen ab 10 ms die Legierungszusammensetzung nicht weiter verändern. Dies wird damit begründet, dass diese Zeit ausreicht, um den Konzentrationsgradienten von Goldcyanid und Cobalt in der Nernst'schen Diffusionsschicht vollständig auszugleichen.[30]

Bei metallurgischen Untersuchungen von gepulsten Goldschichten mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) fanden Puippe und Ibl heraus, dass eine weitere Verlängerung der Pulspause ausschließlich zum Kornwachstum führt. Dadurch entsteht ein grobkörnigeres Gefüge, was sich auf die Verbesserung von Verschleißwiderstand und Härte kontraproduktiv auswirkt. [30] Durch Betrachtung der empirischen Hall-Petch-Beziehung (Formel 2.20) [33] wird das deutlich.

$$R_e = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d_K}} \quad (2.20)$$

Die Formel 2.20 stellt einen Zusammenhang zwischen der Streckgrenze R_e und dem mittleren Korndurchmesser d_K her. Die Größe K ist eine Konstante, die dem materialspezifischen Korngrenzenwiderstand entspricht. Durch σ_0 wird die Startspannung für die Versetzungsbewegung symbolisiert. Die Interpretation der Gleichung zeigt: Je kleiner der mittlere Korndurchmesser wird, desto größer wird die zur Verformung des Werkstoffs nötige Spannung. Die Formel 2.20 beschreibt somit den Verfestigungsmechanismus der Korngrenzenverfestigung mathematisch.

3 Versuchsvorbereitung

Vorbereitend zu den Versuchen, die den Kern der Arbeit bilden, werden in diesem Kapitel die Rahmenbedingungen abgesteckt. Der zu modifizierende Elektrolyt „Dodurex COC“ bildet die Basis der Versuche. Zusammensetzung, Betriebsparameter und erzielbare Schichteigenschaften werden vorgestellt. Anschließend wird durch die Untersuchung der Stromdichte-Potenzial-Kurven (j-E-Kurven) geprüft, welchen Einfluss die Konzentration der Goldionen im Elektrolyt auf die elektrochemischen Vorgänge ausübt. Darüber ist es möglich, eine Verringerung des Einsatzes von Goldsalz zu erreichen. Das ist im Hinblick auf die Kapitalbindung bei der industriellen Anwendung ein wichtiger Faktor. Weitere j-E-Kurven zeigen den Einfluss der Additive auf das elektrochemische Verhalten des Elektrolyten und dienen somit als Begründung der Auswahl.

Nach den Beschichtungen sollen die erzeugten Goldschichten auf Optik, Verschleiß und Härte geprüft werden. Auch für diese Untersuchungen werden die Bedingungen dargestellt. Dabei ergeben sich weitere für die Versuche notwendige Randbedingungen.

Die Optik kann auf verschiedene Weisen beurteilt werden. Da diese Prüfung jedoch am Anfang der Untersuchungen steht, dürfen die Schichten dabei nicht beschädigt werden. Ein Maßstab für eine zerstörungsfreie Sichtprüfung wird erarbeitet. Die Einordnung der optischen Begutachtung zu einem späteren Zeitpunkt (nach der Verschleiß- oder Härteprüfung) birgt die Gefahr der Fehlbeurteilung. Durch Härteeindrücke können z. B. Schichten reißen. Daraus kann sich im schlimmsten Fall eine mangelnde Substrathaftung ergeben. Wird diese Schicht erst anschließend auf Rissfreiheit und Substrathaftung überprüft, geschieht zwangsläufig ein Fehler.

Aus den Begebenheiten der Verschleißprüfung ergeben sich ebenfalls Bedingungen für die Probenerzeugung. So resultiert die Wahl von Keramik als Grundsubstrat aus dieser Prüfung. Das starre Material biegt sich beim Einspannen in den Verschleißtester nur vernachlässigbar durch. Damit ist eine Beeinträchtigung der Messwerte durch unterschiedlich starke Spannkraften ausgeschlossen. Die Wahl der Schicht, die direkt unter der Goldschicht liegt, resultiert ebenfalls aus Voraussetzungen, die für einen vergleichbaren Verschleißtest einzuhalten sind.

Für eine ordnungsgemäße Härteprüfung ist die Schichtdicke so zu wählen, dass tatsächlich die Schichteigenschaften durch die Messwerte repräsentiert werden. Daraus wird die nötige Mindestschichtdicke für die Abscheidungsversuche aus dem im Folgenden beschriebenen Elektrolyt abgeleitet.

3.1 Ausgangselektrolyt „Dodurex COC“

Der Elektrolyt Dodurex COC arbeitet bei einem pH-Wert zwischen 4,7 und 5,2, weshalb er zu den leicht sauren Elektrolyten zählt. Der Vorteil dieses und anderer saurer Elektrolyten ist u. a. die niedrige Arbeitstemperatur. [15]

Die weiteren Arbeitsbedingungen sind der Tabelle 3-1 zu entnehmen. Diese stammt direkt aus dem Datenblatt zum Ansatz und zur Anwendung des Elektrolyten für industrielle Beschichtungen.

Tabelle 3-1: Arbeitsparameter DODUREX COC Elektrolyt [15]

DODUREX COC		Einheit	Soll	Bereich
Goldgehalt	Gestell	g/l	8	6 - 10
	Trommel		5	4 - 6
Stromdichte	Gestell	A/dm ²	1	0,5 - 2
	Trommel		0,25	0,2 - 0,4
pH-Wert			4,9	4,7 - 5,2
Baddichte		g/cm ³		1,10 - 1,12
		°Bé		13 und höher
Temperatur		°C	35	33 - 37
Badbewegung			stark	
Stromausbeute		mg/Amin	75	
Expositionszeit für 1 µm bei 1 A/dm ²		min	2,5	

Der Anbieter verspricht bei Anwendung dieser Parameter „hochglänzende Goldniederschläge mit einem Feingehalt von mind. 99,8%“. [15] Die Schichten sind laut der „American Society for Testing and Materials“ unter ASTM B 488 Type I/II Härte C einzuordnen. Das bedeutet, dass sie für den Einsatz in den Bereichen: Apparatebau, Elektronik, Telekommunikationstechnik, Hochfrequenztechnik, Raumfahrt, Steckverbinder, Kontakte, Uhrenindustrie, Schmuck und Musikinstrumente geeignet sind. Schichten dieses Standards werden die Eigenschaften hohe Abrieb- und Verschleißbeständigkeit sowie Porenfreiheit und Glanz zugeschrieben. Die erzielbaren Härten sind für C auf 130 – 170 HV (nach ISO 4516-1980) definiert. [15,19]

Der Elektrolyt enthält neben unbekannten Substanzen und Kaliumdicyanoaurat laut den Datenblättern die folgenden Anteile der kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffe Ameisensäure 5-10% (Ansatzkonzentrat wie auch Fertigrezeptur, Ergnzer 10 -15%), Zitronensäure 5 - 10% (Ansatzkonzentrat wie auch Fertigrezeptur, Ergnzer nicht erwähnt) und Cobaltsulfat

<1% (Ansatzkonzentrat wie auch Fertigrezeptur und Ergnzer). Interessant daran ist der Sachverhalt, dass laut Anwendervorschrift ein Volumen Ansatzkonzentrat mit der nahezu gleichen Menge DI-Wasser verdünnt werden soll, um eine der Fertigrezeptur ähnliche Rezeptur zu erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentrationen im Ansatzkonzentrat eher an der oberen Marke und in der Fertigrezeptur an der unteren Grenze angesiedelt sind. [15,16,17,18]

Für die Weiterentwicklung dieses Elektrolyten werden die Parameter als Richtwerte angenommen. Dennoch soll durch stellenweise, gezielte Veränderungen das Optimum für weitere Verbesserung der Verschleißeigenschaften gefunden werden. So ist bekannt, dass eine leichte Verringerung des pH-Wertes zwar die Stromausbeute senkt, aber die Härte der entstehenden Schicht erhöht. Eine Veränderung der Goldionenkonzentration könnte ähnliche Auswirkungen zeigen. Um herauszufinden, wie weit diese verringert werden kann, liefern Stromdichte-Potenzial-Kurven einen Anhaltspunkt.

3.2 Stromdichte-Potenzial-Kurve

Zur Charakterisierung von Elektrolyten können viele Informationen durch die Aufnahme von Stromdichte-Potenzial-Kurven (j-E-Kurve) ermittelt werden, so auch über die Beurteilung der elektrochemischen Aktivität der Additive. Aufgenommen werden diese mit einem 3-Elektroden-Aufbau (Siehe Abbildung 3-1).

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Behälter mit einem Elektrolyten. Dieser wird mit drei an einen Potenziostat angeschlossenen Elektroden bestückt. Die Anschlüsse des Potenziostaten werden wie folgt belegt:

1. Arbeitselektrode (WE oder AE) → Substrat (Kathode)
2. Gegenelektrode (CE oder GE) → Elektrode meist Pt (Anode)
3. Bezugselektrode (RE oder BE) → Elektrode mit bekanntem, konstanten Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE)

3.2.1 Aufnahme von j-E-Kurven

Zur Messung wird im System als Eingangssignal zwischen WE und CE eine variierbare Zellspannung U_z angelegt. Da der Stromkreis über den Elektrolyten geschlossen ist, erzeugt die Spannung einen Stromfluss (oder behindert ihn je nach Zellpotenzialdifferenz und angelegter Spannung). Zwischen WE und RE wird das Elektrodenpotenzial (Potenzialdifferenz E_{ist} zwischen WE und RE) gemessen. Dieses dient zur Regulierung des Stromflusses. Im einfachsten Fall geschieht das durch eine wie in Abbildung 3-1 dargestellte Regelung. Diese passt kontinuierlich durch Veränderung der Zellspannung das Elektrodenpotenzial E_{ist} an die Führungsgröße E_{soll} an. Eine solche Messanordnung ermöglicht eine Potenzialdifferenzbestimmung einer Elektrode gegenüber einer Referenzelektrode, unter Ausschluss des Einflusses der Gegenelektrode und des Stromflusses.

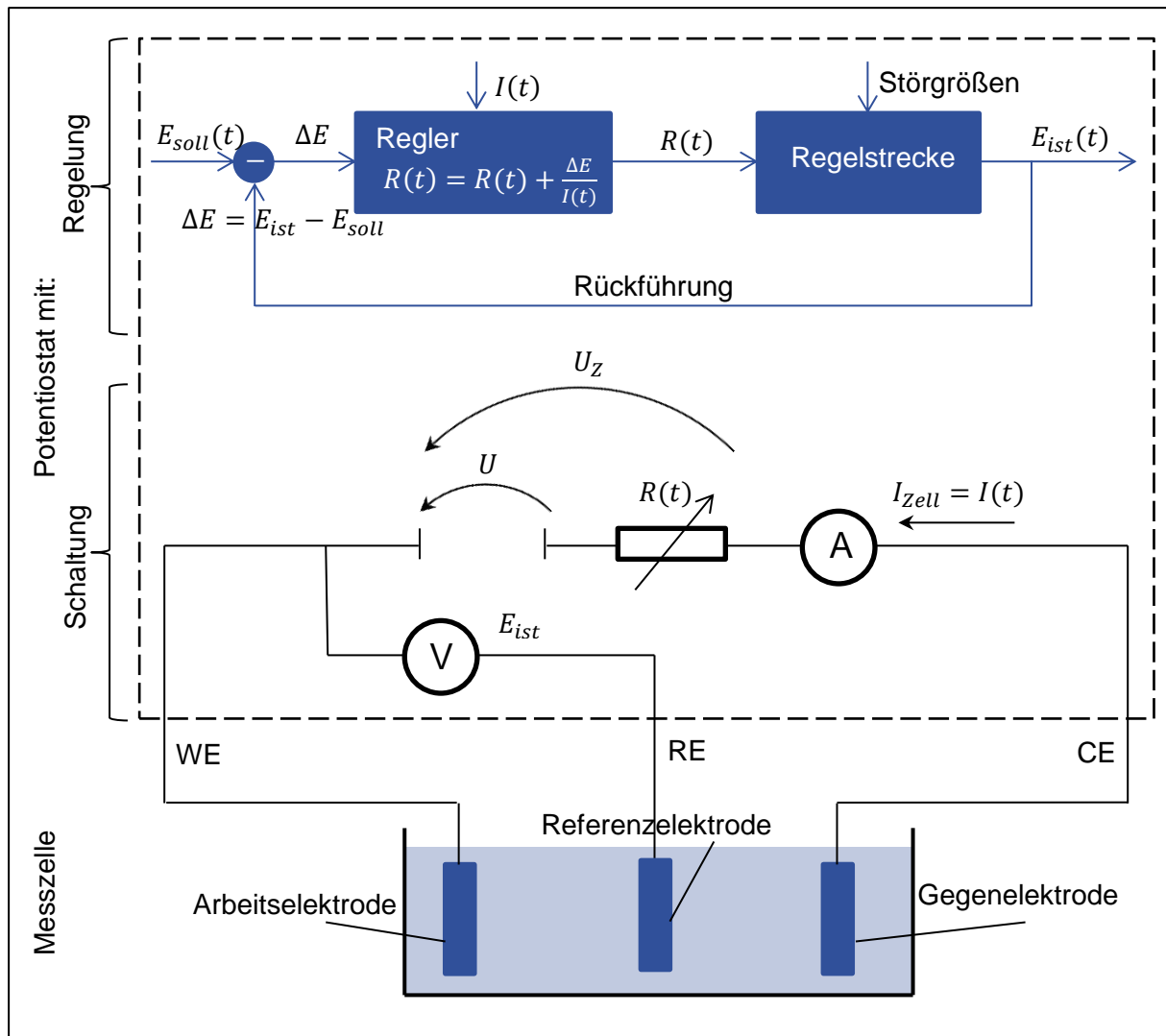


Abbildung 3-1: 3- Elektroden-Anordnung

Auf diese Weise kann durch Vorgabe einer beispielsweise „Treppenstufenfunktion“ für $E_{soll}(t)$ der gesamte Messbereich (Definitions-bereich der j-E-Kurve) durchfahren werden. Die Schrittgröße und die Haltezeit jedes Potentials sind dabei je nach Zelle und gewünschter Auflösung zu gestalten. Als Systemantwort wird der fließende Zellstrom, welcher sich zum Ausgleich der Potentialdifferenz zwischen WE und CE einstellt, gemessen. Der Quotient aus Strom und Fläche der Arbeitselektrode ergibt die Stromdichte j , welche als Funktion über dem gemessenen Potential zwischen WE und RE als j-E-Kurve aufgetragen wird.

Betrachtet man die galvanische Zelle als Ohm'schen Widerstand (Umwandlung elektrischer Energie in Wärme), sollte die j-E-Kurve eine Gerade ergeben, deren Anstieg dem Reziproke des Widerstands bzw. dem Leitwert der Halbzelle entspricht. Abweichungen von dieser Geraden können zum einen auf elektrochemische Vorgänge an den Elektrodenoberflächen hinweisen. Zum anderen kann sich auch der Halbzellenwiderstand durch Ausbildung einer isolierenden Schicht an der Elektrodenoberfläche ändern. Beide Phänomene sind gut durch die Charakteristik der Abweichungen zu unterscheiden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich die Abscheidung von Interesse, darum wird die j-E-Kurve nur für die kathodische Polarisation aufgenommen. Dabei wurde als Gegenelektrode eine inerte Platinelektrode verwendet. Die Arbeitselektrode besteht aus einem Nickel-Substrat und die Referenzelektrode ist eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) mit 0,244V Potenzialdifferenz zur NHE. Die Elektrolyttemperatur wurde auf 35°C eingestellt und gehalten. Die Stromversorgung und Potenzialmessung erfolgten mit dem Potestostat Interface 1000 der Firma Gamry Instruments in einem miniaturisierten Versuchsaufbau. Die Abbildung 3-2 zeigt die Versuchsanordnung.

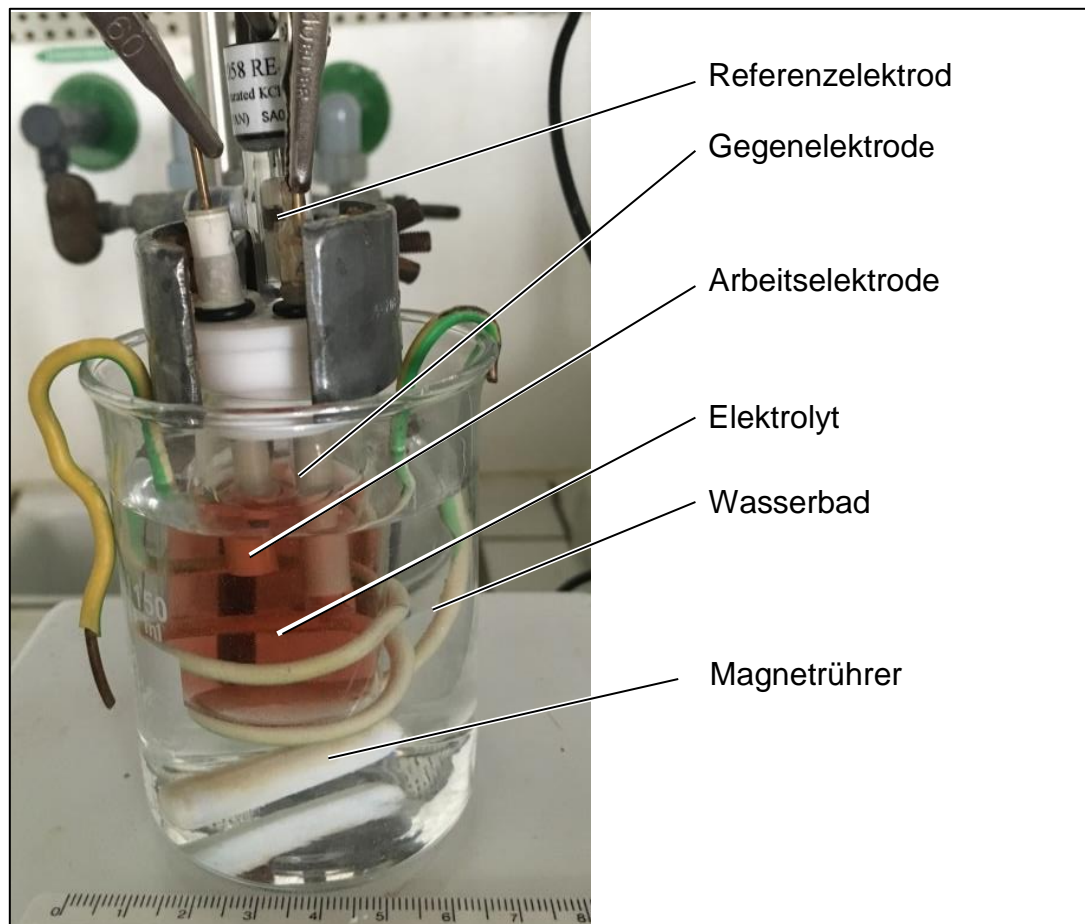


Abbildung 3-2: Versuchsanordnung zur Aufnahme der j-E-Kurve

3.2.2 Abhängigkeit der Kurven vom Goldkomplexgehalt

Für diese Versuche wurde der Messbereich so festgelegt, dass er vom jeweiligen Ruhepotential OCP (Open Circuit Potential) des Messsystems bis zu einem Potenzial im sicheren Bereich der Wasserstoffbildung verlief. Das OCP ist das Potenzial bei dem im System kein Strom fließt. Es ist somit die Grenze, bei der eine Potenzialveränderung in die eine Richtung (zu negativeren Potenzialen) - eine kathodische - und in die andere Richtung (zu positiveren Potenzialen) - eine anodische - Elektrodenpolung vorliegt. Für die in Abbildung 3-3 dargestellten j-E-Kurven des Grundelektrolyten mit unterschiedlichen Dikaliumzyanoaurat-Konzentrationen wurde der Messbereich mit einer Vorschubrate von 2,5 mV/s durchlaufen und die zugehörige Stromdichte aufgezeichnet.

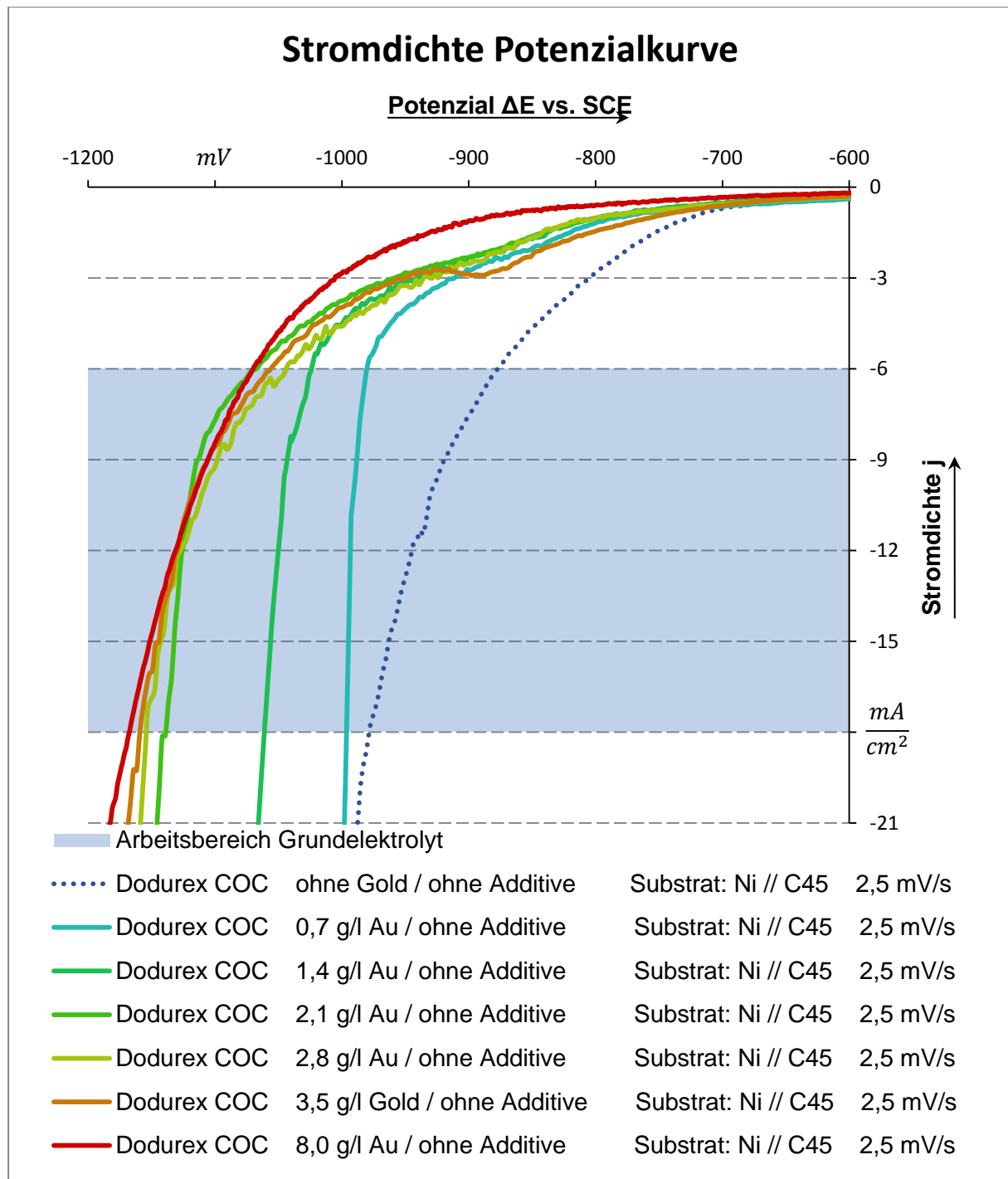


Abbildung 3-3: Stromdichte-Potenzial-Kurven verschiedener Goldkonzentrationen

Die Punktlinie zeigt das Verhalten der nach Gebrauchsanweisung mit 50 Vol% DI-Wasser verdünnten Ansatzkonzentratlösung des Elektrolyten (Grundelektrolyt). Der Verlauf der Kurve weicht schon bei geringer Potenzialdifferenz vs. SCE von der Ohm'schen Geraden ab und zeigt somit in diesem Potenzialbereich den Beginn verstärkter elektrochemischer Elektrodenvorgänge an der Kathode an. Welche das genau sind, ist an dieser Stelle noch nicht zu beantworten. Da jedoch bei den abgeschiedenen Goldschichten mittels X-Ray-Analyse ein Cobaltgehalt von 0,8 % (Masse) nachweisbar ist, liegt der Schluss nahe, dass u. a. Cobalt-Ionen zu elementarem Cobalt reduziert werden. Das Redoxpotenzial von Co/Co^{2+} liegt bei -277 mV vs. NHE und demnach bei -519 mV vs. SCE. Die Anpassung des

Potenzials auf kleinere Konzentrationen (wegen der Komplexierung und Zugabemenge) mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung verschiebt das Potenzial für eine z. B. 0,001 M Lösung (das entspricht 0,155 g/L CoSO_4) auf -559 mV . Eine genauere Angabe ist wegen der Unkenntnis der Grundelektrolytzusammensetzung nicht möglich. Doch schon diese überschlägige Abschätzung zeigt, dass die Cobaltabscheidung bei diesen Potenzialen durchaus möglich ist. Eine verstärkte Gasentwicklung war während des Versuchs an der Kathode nicht zu beobachten. Dennoch kann eine Wasserstoffbildung unter Aufspalten von Wasser oder eine reine Protonenreduktion (pH-Wert) nicht ausgeschlossen werden.

Die durchgezogenen Linien resultieren aus der Messung nach Zugabe von Gold-Ionen der in der Legende angegebenen Konzentrationen. Die Kurven verschieben sich durch Zugabe des Salzes zu niedrigeren Potenzialen ohne dass sich der Anstieg im Ohm'schen Bereich signifikant verändert. Tritt durch Zugabe von Ionen (in Form eines löslichen Salzes) zu einem Elektrolyten nur wenig Änderung der Leitfähigkeit auf, ist davon auszugehen, dass die zugegebenen hydratisierten bzw. komplexierten Ionen durch ihre Größe eine geringe Beweglichkeit besitzen und damit nur geringfügig zum Stromfluss beitragen können. Stehen denen dann beweglichere Ionen aus Leitsalzen, Protonen oder Hydroxidionen in weit größeren Anteilen gegenüber, ist der Einfluss des Kaliumdizyanoaurats im „Ohm'schen Bereich“ der Kurve nicht mehr sichtbar.

Die Kurven mit 3,5 g/l; 2,8 g/l und 2,1 g/l Gold verlaufen im Arbeitsbereich des Elektrolyten sehr ähnlich und zeigen keine Plateaubildung, die auf einen diffusionsgesteuerten Prozess hinweist. Das lässt die Vermutung zu, dass die ablaufenden Reaktionen durchtrittsgesteuert sind und demnach eine weitere Konzentrationserhöhung (im üblichen Maß) keine weitere Veränderung der Kurvenverläufe hervorruft. Verstärkt wird diese Annahme durch den Verlauf der roten Kurve, die den Stromdichteverlauf des Elektrolytansatzes nach Herstellervorgaben (8 g/l) repräsentiert.

Die Verschiebung des Stromflusses zu niedrigeren Potenzialen scheint auf den ersten Blick unverständlich. Da Gold viel edler als Cobalt ist, sollte die Zugabe von Gold-Ionen zu einer Erhöhung (Verringerung des Betrags) des für eine Reduktion nötigen Potenzials an der Kathodenoberfläche sorgen. Doch das Gold wird in Form von Kaliumdicyanoaurat zugegeben und liegt demzufolge nicht als Au^+ im Elektrolyten vor sondern als Gold-Cyanid-Komplex ($\text{pK}_D([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 37$). Dieser hat ein Redoxpotenzial ($\text{Au} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{AuCN}_2^- + e^-$) von -595 mV vs. NHE und demzufolge -837 mV vs. SCE. Die Konzentrationsanpassung z.B. für 3,5 g/l führt zu einem Potenzial von -887 mV vs. SCE welches nötig ist zur Reduktion des Goldes aus dem Elektrolyten. Hinzu kommt, dass freiwerdende Cyanid-Ionen cyanidische Cobalt-Komplexe bilden können und somit die Konzentration an Co^{2+} Teilchen sinkt, was schließlich auch dazu beiträgt, die Kurven in Richtung negativeres Potenzial zu verschieben.

Der Verlauf der jeweiligen Kurven ist das Resultat der Überlagerung aus Gold-, Cobalt- und Wasserstoffreduktion.

3.2.3 Veränderung der Kurven durch Additivzugabe

Die Abbildung 3-4 zeigt die Stromdichte-Potenzialkurven der Additive, die im weiteren Verlauf der Arbeit näher untersucht wurden. Dies ist eine Auswahl aus einer Menge möglicher Additive, die den Mischbarkeitstest sowie den Test auf Stabilität der Lösung (keine Niederschläge innerhalb von 336 Stunden) bestanden haben. Getroffen wurde die Entscheidung aufgrund der in Abbildung 3-4 dargestellten j-E-Kurven. Dabei stellen die Punktlinien die Kurven der Additive im DI Wasser dar und die Volllinien repräsentieren die Kurven der Kombination von je einem Additiv mit dem Grundelektrolyten ($\beta(\text{Au}^+) = 2,8 \text{ g/l}$). Die jeweiligen Massekonzentrationen sind der Legende zu entnehmen.

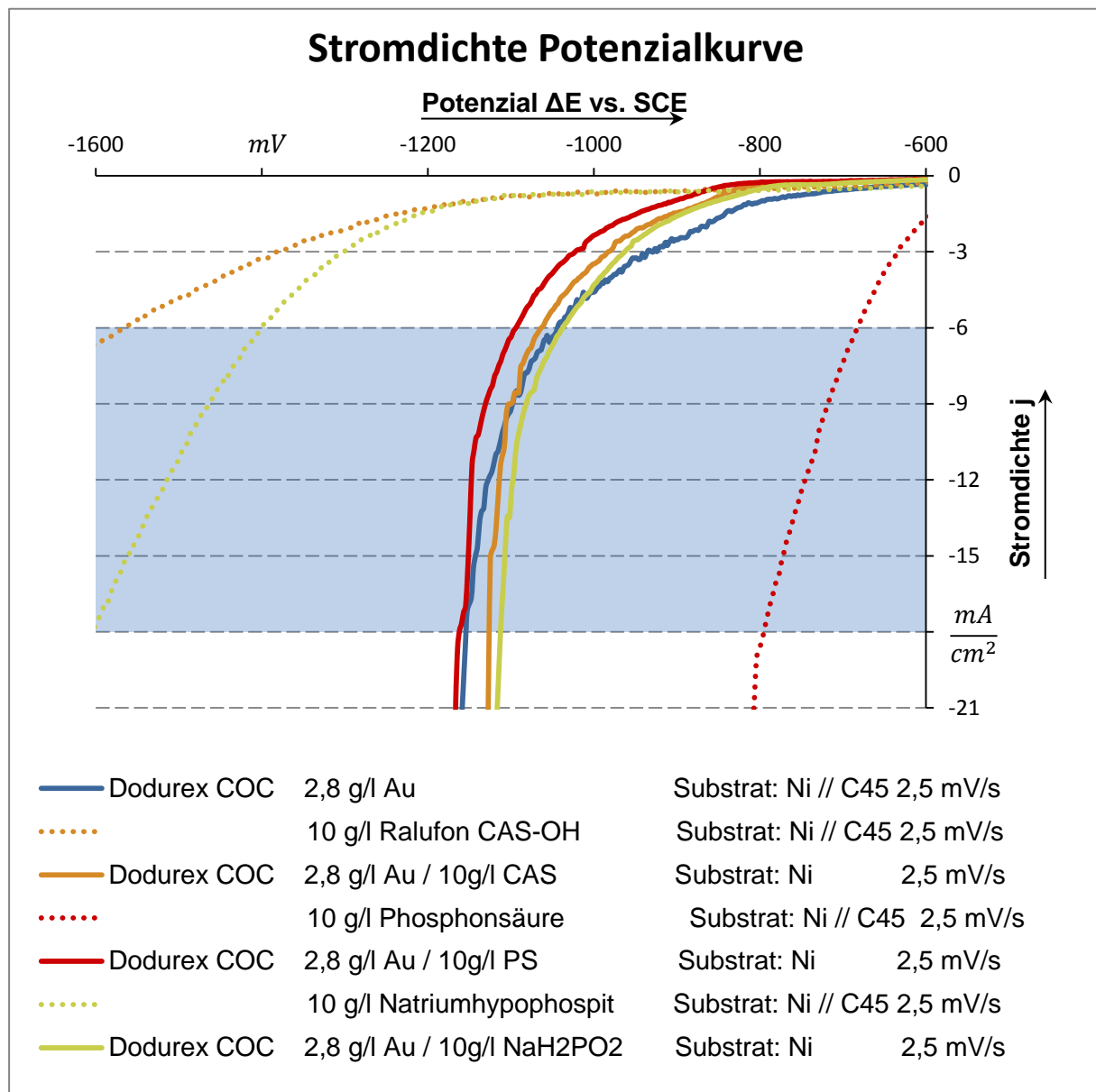


Abbildung 3-4: Stromdichte-Potenzial-Kurve verschiedener Additive

Anhand des Diagramms ist zu erkennen, dass die elektrochemische Wirkung der mit DI Wasser gelöst/verdünnten Additive ca. $\pm 200 \text{ mV}$ oder mehr von der des Elektrolyten entfernt einsetzt. Das reicht aus, um die Lage des Potentials der elektrochemischen Aktivität

des Elektrolyten um wenige mV zu verändern und somit die Einbaurate des Cobalts in die Goldschicht zu beeinflussen. Die weit im negativen Potenzialbereich liegenden Kurven von Ralufon CAS-OH und Natriumhypophosphit könnten theoretisch auf eine nicht aus den Additiven resultierende Aktivität hindeuten, sondern von der Hydrolyse des Wassers verursacht sein. Dagegen spricht jedoch, dass keine verstärkte Gasbildung an der Elektrodenoberfläche beobachtet werden konnte. Auch die Kurven selbst sind zu glatt. Eine durch die Bildung von Gasblasen verursachte, ständig variierende, aktive Elektrodenfläche würde zu einer stärkeren Schwankung der ermittelten Stromdichte führen. Das liegt daran, dass bei diesem Versuchsaufbau zwar der Zellstrom, jedoch nicht die Stromdichte gemessen wird. Die Ermittlung der Stromdichte erfolgt mittels Division des Stromes durch die verwendete Elektrodenfläche. Dabei findet demzufolge die Veränderung der aktiven Oberfläche, verursacht durch Gasblasen, keine Beachtung. Das hat dann den typischen gezackten Kurvenverlauf der theoretisch glatten Kurve bei Gasentwicklung zur Folge.

Der Vergleich der durchgezogenen Linien zeigt beim Hypophosphit eine reine Erhöhung (Betragsverringern) des Potentials im Arbeitsbereich des Elektrolyten. Die Phosphonsäure verringert das gemessene Potential (Betragserhöhung) und Ralufon CAS-OH verursacht im unteren Arbeitsbereich (kleiner Betrag der Stromdichte) eine Potenzialverringern und im oberen Arbeitsbereich (größerer Betrag der Stromdichte) eine Potenzialerhöhung. Darauf aufbauend ist bei Ralufon CAS-OH möglicherweise ein Tendenzwechsel der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Abscheidestromdichte zu erwarten, bei den beiden anderen Additiven hingegen nicht.

3.3 Sichtprüfung

Den Anforderungen an die abgeschiedenen Schichten zufolge, besteht die Forderung nach einer rissfreien und glänzenden Oberflächenbeschaffenheit. Der Glanz spielt dabei eine Rolle als Voraussetzung für die Anwendung des Elektrolyten zur Erzeugung von Schichten mit dekorativem Zweck. Auch wenn es bereits Apparate zur Glanzmessung gibt, sollen diese nicht zur Anwendung kommen. Das ist dadurch zu begründen, dass bei den hier durchgeführten Becherglasbeschichtungen die Badbewegung durch Magnetrührwerke erzeugt wird. Dadurch entsteht eine „quasistatische“ Verwirbelung, welche zu Schleiern auf den Niederschlägen führt. Diese sind bei einer Beschichtung mit den üblichen Badbewegungen in größeren Anlagen so nicht zu erwarten und damit als Verfälschung zu bewerten. Für die Beurteilung des Glanzes wird der folgende einfache Bewertungsmaßstab zugrunde gelegt:

1. Schicht ist matt,
2. Schicht glänzt weist aber matte Bereiche auf (Glanz mit Schleier),
3. Schicht glänzt.

Die Bewertung der Rissfreiheit erfolgt nicht mit der üblichen Rot-Weiß-Prüfung. Die optische Begutachtung der Fläche erfolgt unter einem standardmäßigen Auflichtmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen. Dabei wird ausschließlich darüber geurteilt, ob Risse zu sehen sind oder nicht. Das führt zu einer Einteilung der Proben in die zwei Gruppen:

1. Schicht mit Rissen,
2. Schicht ohne sichtbare Risse.

Durch eine solche Untersuchung ist eine absolute Rissfreiheit zwar nicht nachzuweisen, aber aufgrund der hohen Schichtdicken ist damit zu rechnen, dass Risse wegen ihrer ursächlichen hohen Eigenspannung aufgeweitet vorliegen und erkennbar sind. Ferner ist in einigen Fällen davon auszugehen, dass die Schichten an den Risskanten zum Abheben vom Substrat neigen und somit auf eine schlechte Haftfestigkeit hinweisen.

Die Haftfestigkeit der Schicht wird auch nicht durch Zusatzbeanspruchung wie Gitterschnitt geprüft. Hierfür wird lediglich beurteilt, ob die Schicht bis zu der geforderten Stärke von $10\mu m$ am Substrat haftet oder abblättert. Das führt zu den Bewertungsgruppen:

1. Goldschicht löst sich vom Nickel,
2. Goldschicht und Nickelschicht lösen sich vom Keramiksubstrat,
3. Schichtsystem haftet am Substrat.

Die optische Beurteilung der Oberflächen ist die erste Untersuchung, die an den Schichten vorgenommen wird. Diese muss aufgrund der Größe der Proben zerstörungsfrei ablaufen, um die ordnungsgemäße Durchführung der weiteren Untersuchungen nicht zu gefährden.

3.4 Verschleißprüfung

Verschleiß ist eine Systemgröße und keine reine Werkstoffeigenschaft.[24] Für die Beurteilung des Verschleißes ist das komplette tribologische System (Tribosystem), bestehend aus den Eingangs- und Störgrößen, der Struktur des Systems sowie den Nutz- und Verlustgrößen zu betrachten. Die Abbildung 3-5 zeigt den Aufbau des Tribosystems.

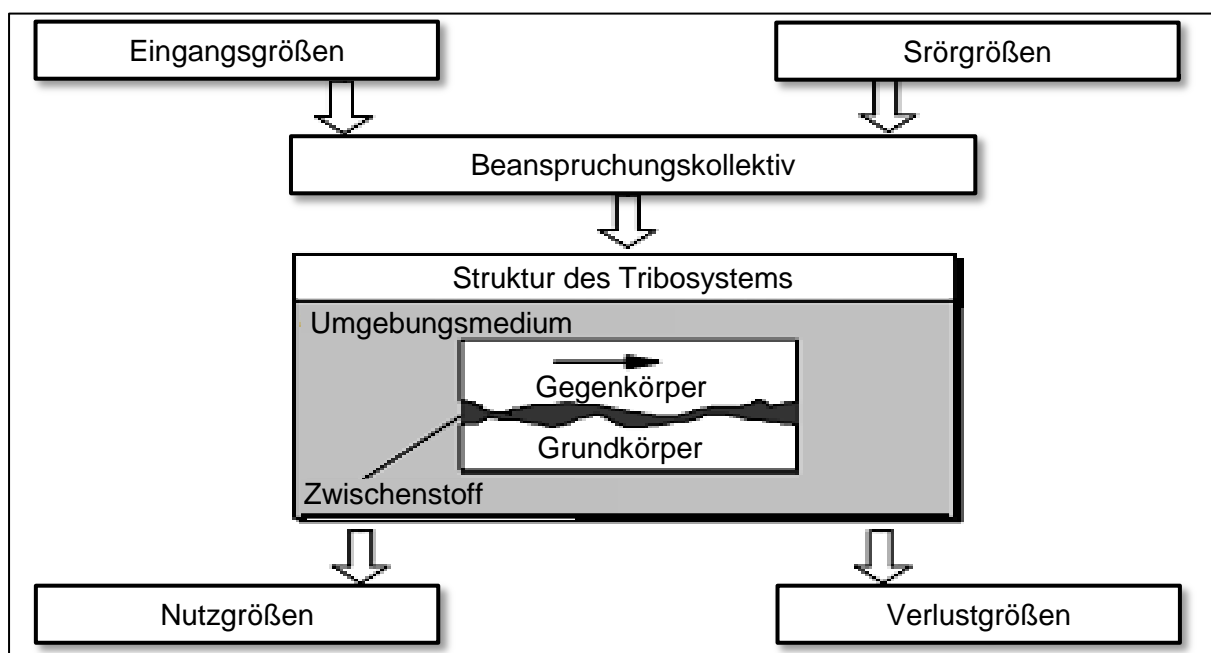


Abbildung 3-5: Struktur des tribologischen System [24]

3.4.1 Das tribologische System

Die Eingangsgrößen zusammen mit den Störgrößen bilden das Beanspruchungskollektiv, bestehend aus der Bewegungsart (gleitend, wälzend und stoßend), dem Bewegungsablauf, der Normalkraft, der Relativgeschwindigkeit sowie den Größen Temperatur und Zeit.

Die Struktur des Tribosystems kann als eine Funktion der beteiligten Elemente, den dazugehörigen Eigenschaften und ihren Wechselwirkungen (wirkenden Verschleißmechanismen) betrachtet werden. [23,25] Dabei sind - wie in Abbildung 3-6 zu sehen - die Elemente nochmals in Grundkörper, Gegenkörper, Umgebungsmedium und Zwischenstoff unterteilt. Die Eigenschaften setzen sich aus Stoffeigenschaften und Formeigenschaften zusammen und die Wechselwirkungen spiegeln die Verschleißmechanismen Adhäsion, Tribooxidation, Abrasion und Oberflächenzerrüttung wider. [25]

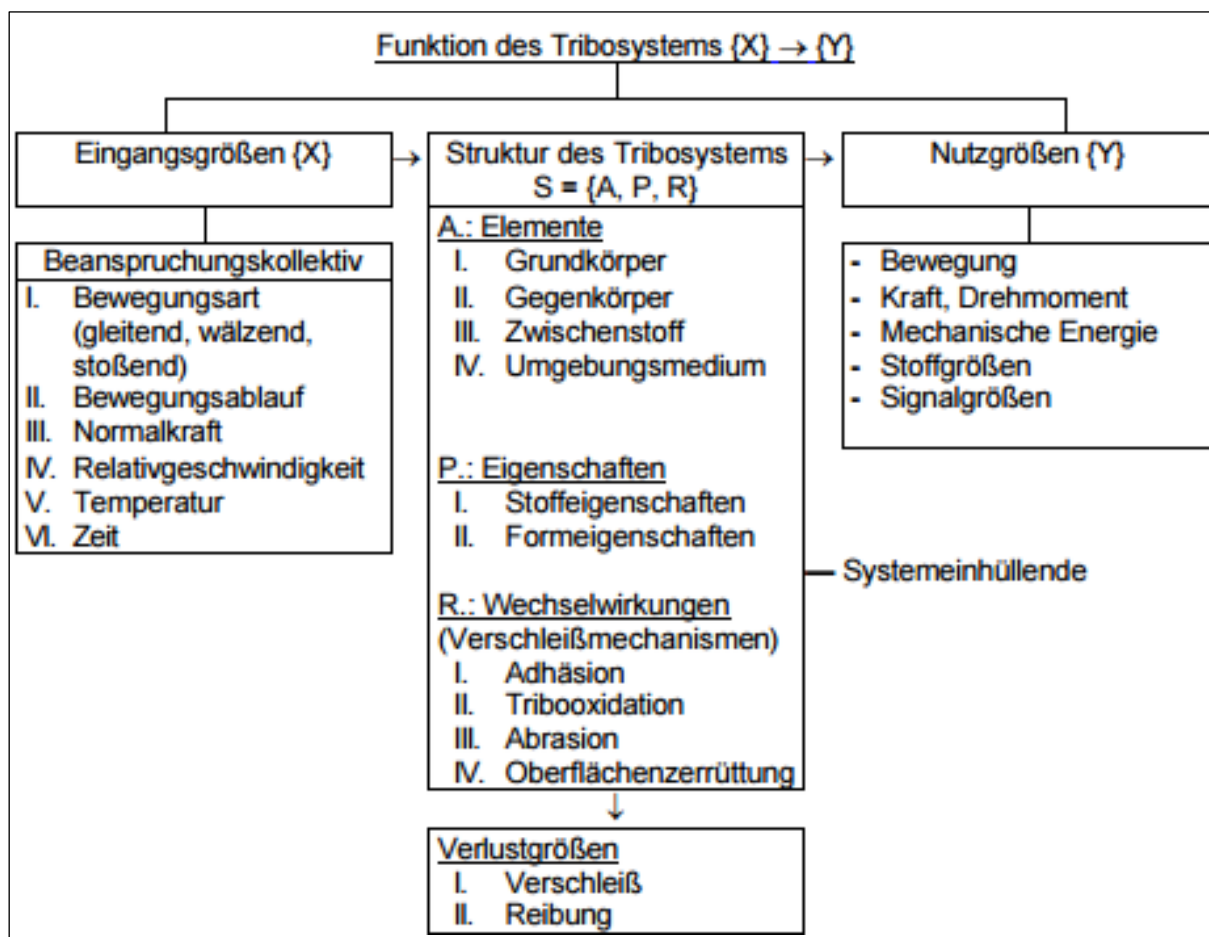


Abbildung 3-6: Funktion des Tribosystems [24]

Unter den Nutzgrößen sind Bewegung, Kraft, Drehmoment, mechanische Energie sowie Stoff- und Signalgrößen zusammengefasst. [25]

Wirkt ein Beanspruchungskollektiv auf die Struktur des Tribosystems um Nutzgrößen zu erzeugen, läuft dieser Vorgang nicht ohne Verlust ab. Dieser Verlust zeigt sich auf materieller Ebene in einem Verschleiß und auf energetischer Ebene in durch Reibung verursachter Wärme. [25]

Bereits kleine Veränderungen einer Größe des Belastungskollektivs oder der Systemstruktur können zum Teil schwer vorhersagbare Veränderungen bezüglich der Verlustgrößen hervorrufen. Darum ist es nicht möglich global gültige Verschleißkennwerte zu ermitteln und zu tabellieren. Dennoch können durch vergleichende Versuche, zur Beurteilung des Verschleißverhaltens, klare Aussagen bezüglich des Verschleißes in dem geprüften System getroffen werden. Diese Versuche sollten sich jedoch so nah wie möglich am realen Anwendungsfall orientieren. Eine Übertragung der Kenntnisse eines Systems auf ein anderes ist nicht ohne weiteres möglich.

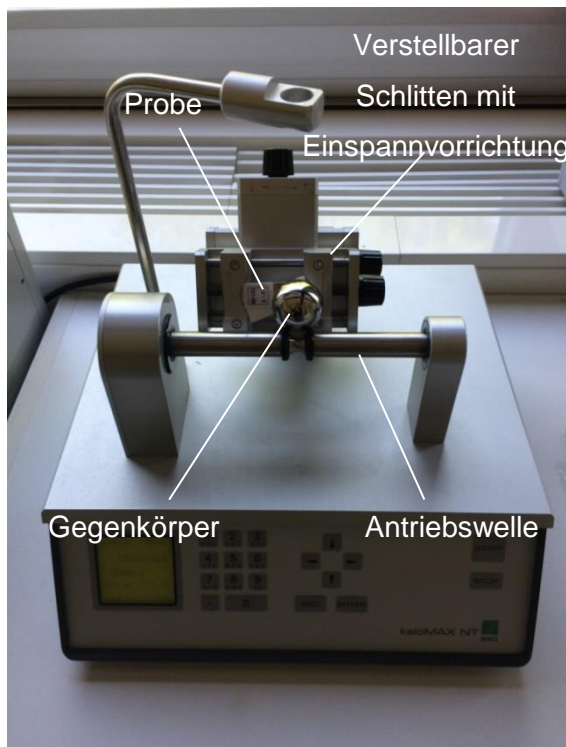


Abbildung 3-7: Kalomax NT

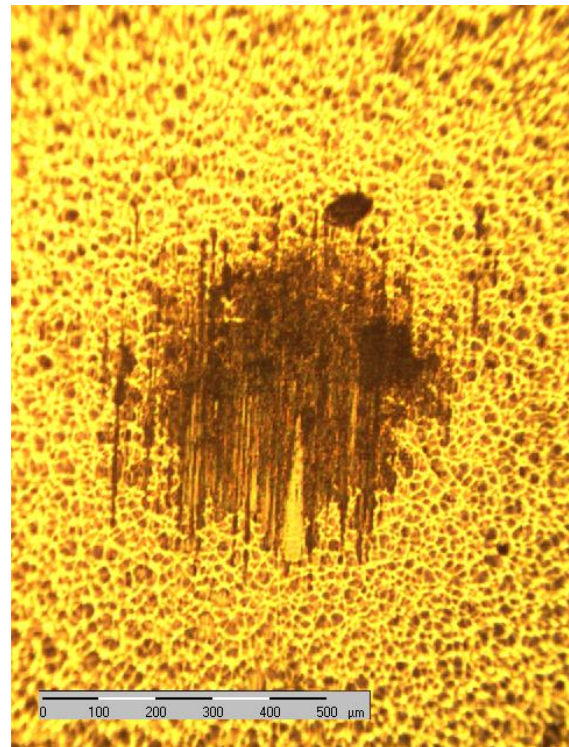


Abbildung 3-8: Kalotte in Goldschicht

Im Interesse einer guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse solcher Experimente ist es vorteilhaft, immer nur eine der Systemgrößen zu variieren. Dies ist jedoch mit vertretbarem Aufwand nur bedingt möglich, da nicht nur der Grundkörper vom Gegenkörper verschlissen wird, sondern auch der Gegenkörper vom Grundkörper. Auch mikroskopische Unterschiede in den Oberflächen (z. B. Rauheit, Fremdsubstanzen usw.), selbst Staubpartikel können Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse haben. Daher ist die Substratoberfläche mit einer reproduzierbaren Oberflächenrauheit auszustatten. Denn erst dadurch wird es möglich, Schichten mit ähnlicher Rauheit zu erzeugen und dadurch die Vergleichbarkeit zu steigern.

Für die Verschleißuntersuchungen dieser Arbeit wurde der Präzisionsverschleißtester KaloMAX NT der Firma BAQ eingesetzt. Da das Gerät - wie in Abbildung 3-7 zu sehen - keine Einhausung besitzt, kann die Probenoberfläche trotz Reinigung mit Ethanol vor Versuchsbeginn durch Staubpartikel aus der Umgebungsluft kontaminiert werden. Darum ist mit einer nicht unerheblichen Streuung der Ergebnisse zu rechnen. Um dem entgegenzuwirken, werden an jeder Probe zehn Versuche durchgeführt. Die so erlangte statistische

Absicherung sorgt trotz nicht kontrollierbarer Störgrößen für eine Reproduzierbarkeit der ermittelten Verschleißraten.

3.4.2 Bedingungen der Verschleißprüfung

Der Ablauf des Versuchs gestaltet sich wie folgt: Die Probe wird mit einem von der Geräteeinspannung vordefinierten Winkel von 60° eingespannt. Die mit Gummiringen versehene freiliegende Welle treibt eine Kugel mit dem Durchmesser 30 mm an. Dadurch entsteht eine Relativbewegung zwischen Kugeloberfläche (Gegenkörper) und Probenoberfläche (Grundkörper), deren Resultat eine Gleitreibung ist. Das Ergebnis des Versuches ist eine Kalotte, wie sie in Abbildung 3-8 zu sehen ist. Da keine weiteren Abrasiv- oder Schmierstoffe zugegeben werden, ist das Umgebungsmedium wie auch das Zwischenmedium Raumluft. Durch Abrasivstoffe sollte die Prüfdauer laut Geräteentwickler erheblich verkürzt werden können. Eine Ausnahme sind Schichten wie die geprüften Goldschichten. Bei diesen zeigten erste Versuche, dass sich die Partikel des Abrasivstoffes in die Schicht einarbeiten und verschleißend auf den Gegenkörper wirken. Das wiederum verringert die Standzeit der Kugel dramatisch und führt zur Änderung der Wiederholbedingungen. Diese kommen durch die sich im Laufe des Versuches stark verschlechternde Oberflächenqualität des Gegenkörpers zustande.

Alle weiteren Parameter, die das im Versuch vorliegende Tribosystem beschreiben, sind in Tabelle 3-2 nach obiger Systematik geordneten aufgelistet.

Die Reibung oder besser die durch die Reibung entstehende Wärme wird bei diesem Versuch als vernachlässigbar angesehen. Das ist vertretbar, da bei zu erwartenden Kalottendurchmessern von maximal $800\text{ }\mu\text{m}$ und einem Kugeldurchmesser von 30 mm nur 0,85 % des Kugelumfangs im Eingriff (im Schleifkontakt mit der Probe) sind und dementsprechend 99,15 % des Umfangs dem Wärmeabtransport zur Verfügung steht. Die lokal im Schleifpunkt entstehende Temperaturerhöhung ist dadurch so gering, dass sie im Rahmen der zulässigen Temperaturschwankung liegt.

Die Auswertung des Versuchs wird durch die Vermessung der entstehenden Kalottendurchmesser realisiert. Dazu kommt ein Auflichtmikroskop, welches mit einer Digitalkamera der Firma „guppy“ ausgerüstet ist, zum Einsatz. Die Abbildungen der Kalotten können damit in Echtzeit auf dem Computer mit der zum Messgerät zugehörigen Software „Kalosoft“ angesehen und vermessen werden. Die Kalibrierung der Optik erfolgte durch ein handelsübliches Objektmikrometer mit einer Skaleneinteilung von einem Mikrometer.

Leichte Abweichungen der Kalottengeometrie vom optimalen Kreis sowie Ablagerungen und unscharfe Kalottenkanten führen auch beim mehrmaligen Ausmessen zu Abweichungen der Messwerte. Diese Schwankungen sind zwar geringer als die Unterschiede der einzelnen Kalotten, können aber durch Wiederholungsmessungen ausgemittelt werden. Durch sechs Wiederholungen konnte der Bedienereinfluss minimiert werden.

Tabelle 3-2: Parameter der Verschleißprüfung

Systematik			Bemerkung	Wert
Eingangsgrößen:		I. Bewegungsart	gleitend	-
		II. Bewegungsablauf	gleichförmig ($\omega=\text{konstant}$)	3 s^{-1}
		III. Normalkraft		0,54 N
		IV. Relativgeschwindigkeit	$v_{\text{rel}}=\text{konstant}$	$\approx 17 \text{ m/min}$
		V. Temperatur		$24 \pm 2^\circ\text{C}$
		VI. Zeit		1200 s
Struktur:	Elemente:	I. Grundkörper	Probe	$A \approx 3,3 \text{ cm}$
		II. Gegenkörper	Kugellagerkugel	$d=30 \text{ mm}$
		III. Zwischenstoff	Raumluft	-
		IV. Umgebungsmedium	Raumluft	-
	Eigenschaften:	I. Stoffeigenschaften	Probe: Au (galvan.) Kugel: 100 Cr 6	
		II. Formeigenschaften	Probe: Ra=0,24 μm (flach) Kugel: Ra=0,01 μm (rund)	
	Wechselwirkungen:	I. Adhäsion		vorhanden
		II. Tribooxidation		nicht zu erwarten
		III. Abrasion		durch Staub- und Abriebpartikel
		IV. Oberflächenzerrüttung		nicht zu erwarten
Nutzgrößen:			Bewegung	Relativbewegung zur Bewertung des Verschleißes
Verlustgrößen		I. Verschleiß	Auswertgröße	$d_{\text{Kalotte}}=?$, $t=?$, $V_r=?$
		II. Reibung	vernachlässigbar	

Aus den gemessenen Kalottendurchmessern können die Tiefe der Kalotte mit Formel 3.1 und die Verschleißrate mit Formel 3.2 errechnet werden.

$$t_{\text{Kalotte}} = \frac{d_{\text{Kugel}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{d_{\text{Kugel}}}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_{\text{Kalotte}}}{2}\right)^2} \quad (3.1)$$

$$V_r = \frac{t_{\text{Kalotte}}^2 \times \left(\frac{3}{2} \times d_{\text{Kugel}} - t_{\text{Kalotte}}\right)}{3 \times d_{\text{Kugel}} \times n \times F_N} \quad (3.2)$$

Dabei ist t_{Kalotte} die Kalottentiefe, d_{Kugel} der Kugeldurchmesser, V_r die Verschleißrate, n_{Kalotte} die Anzahl der Kugelumdrehungen und F_N die von der Kugel auf die Probe ausgeübte Normalkraft. Die einheitenrichtige Anwendung der Formeln führt zu Kalottentiefen im μm -Bereich und zu Verschleißraten in der Größenordnung von $10^{-15} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$. Das Kürzen dieser Einheit ist prinzipiell möglich, erschwert jedoch die Interpretation. Ein abgetra-

genes Materialvolumen pro Reibweg und dazu aufgewendeter Normalkraft beschreibt den Sachverhalt interpretierbar.

3.5 Härteprüfung

„Härte ist der Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen (härteren) Körpers entgegensetzt.“ [21]

Die für die Prüfung der Schichthärte angewandte Prüfmethode ist die Härteprüfung nach Vickers. Diese ist in der DIN EN ISO 6507 Teil 1 bis 4 reglementiert.

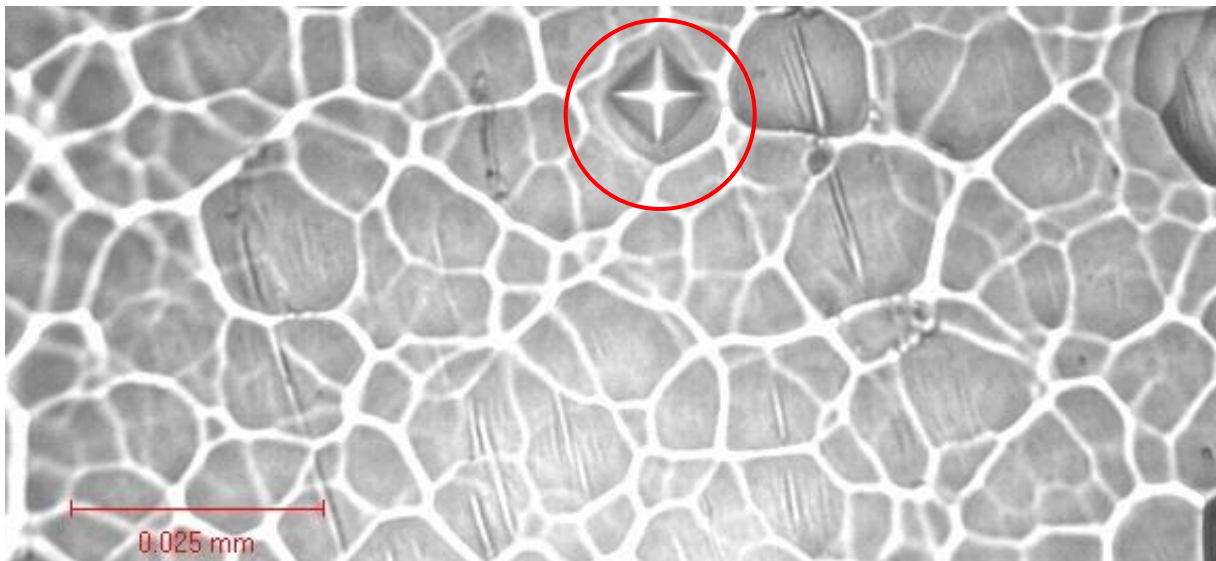


Abbildung 3-9: Härteeindruck mit Vickers-Eindringkörper

Bei dieser Prüfung wird ein definierter Diamanteindringkörper (Vickers-Eindringkörper, pyramidenförmig) mit einer bestimmten Kraft auf die Prüffläche gedrückt. Der Druck wird über eine vorgeschriebene Zeit aufrechterhalten und anschließend wieder entlastet. Das Resultat ist eine plastische Verformung, die in Form eines möglichst quadratischen Eindrucks (siehe Abbildung 3-9) auf der Probenoberfläche verbleibt. Die Längen der Diagonalen des Abdrucks können je nach Prüfkraft mit Hilfe z. B. eines Mikroskops vermessen und nach Formel 3.3 in einen Härtewert umgerechnet werden. [22]

$$HV = \frac{2 \cdot F_p \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{9,80665 \cdot d^2} \quad (3.3)$$

Das Formelzeichen F_p steht für die Prüfkraft in Newton, d ist der Mittelwert der beiden Diagonalenlängen und die 136° ergeben sich aus dem Winkel zwischen zwei sich gegenüberliegenden Seitenflächen des Eindringkörpers.

Für eine einwandfreie normgerecht Prüfung ist eine Mindestschichtdicke vom 1,5-fachen der Diagonalenlänge des Prüfeindrucks nötig. Bei zu erwartenden Härten von über $180 HV\ 0,01$ ist demnach eine Schichtdicke von $15\mu m$ nötig. Diese sind mit Hartgoldelektrolyten nicht

sicher zu erreichen. Dies liegt daran, dass mit steigender Schichtdicke die Eigenspannungen in der Schicht stark zunehmen. Ist ein materialspezifischer Wert der inneren Spannung überschritten, bilden sich Risse und die Schicht verliert ihre Substrathaftung. Die Grenze für die erzeugbare mittlere Schichtdicke liegt bei dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten im Bereich zwischen $10\mu\text{m}$ und $12\mu\text{m}$. Eine weitere Verringerung der Prüfkraft, welche für $HV\ 0,01$ auf $0,09807\text{ N}$ festgelegt ist, wird von der Norm nicht vorgesehen und ist daher zu vermeiden. In einer Versuchsreihe wurden Goldschichten unterschiedlicher Schichtdicke aus dem Ausgangselektrolyten (nach Ansatzvorschrift angesetzt siehe Absatz 3.1) auf das Substrat aus mit Nickel beschichteter Aluminiumoxidkeramik abgeschieden. Die realisierten Schichtdicken lagen in Ganzzahlschritten zwischen $6\mu\text{m}$ und $12\mu\text{m}$. An diesen Proben wurde eine Härteprüfung vollzogen und in Abbildung 3-10 über den Schichtdicken aufgetragen.

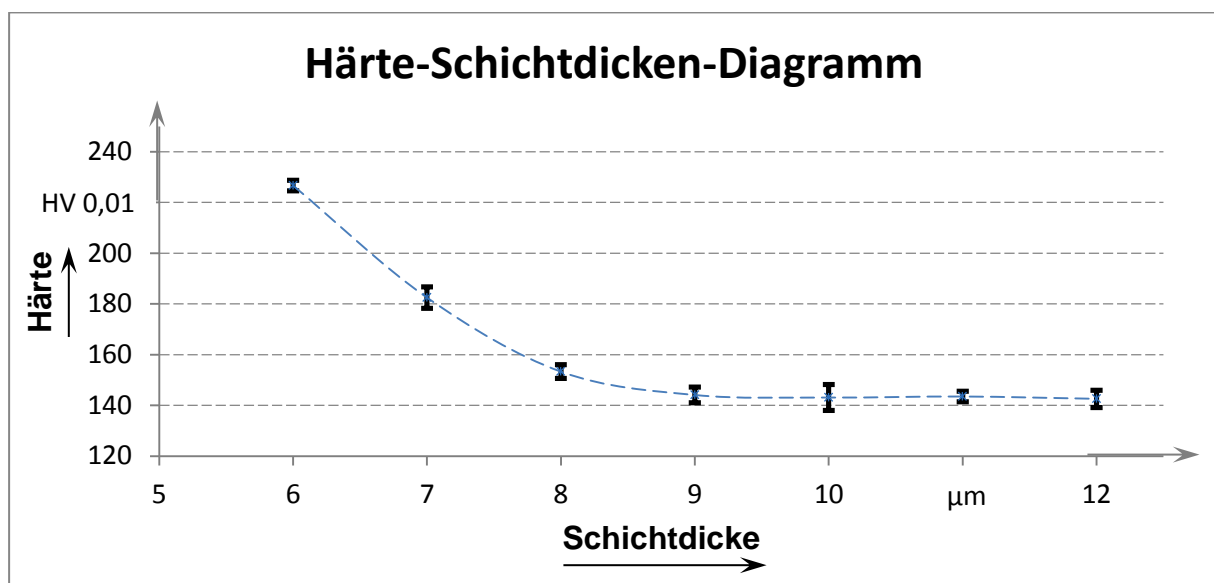


Abbildung 3-10: Härte-Schichtdicken-Diagramm

In der Darstellung ist zu erkennen, dass eine deutliche Verfälschung der Härtemessung im Schichtsystem erst bei Dicken unter $9\mu\text{m}$ auftritt. Der Vergleich der gemessenen Härtewerte mit der vom Elektrolytanbieter garantierten Härte C Einstufung nach ASTM (Härte $\geq 130\text{ HV}$) unterstreicht die Plausibilität der Ergebnisse. Aufgrund dieser Untersuchung kann der Substrateinfluss auf die Härtemessung bei diesem Schichtsystem auch schon bei Schichtdicken von $10\mu\text{m}$ ausgeschlossen werden. Daraufhin konnte das Minimum der für eine im Rahmen der Arbeit gültige Härtemessung notwendige mittleren Schichtdicke auf $10\mu\text{m}$ definiert werden. Damit kann bei den Messungen davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Härten den realen Härten entsprechen.

Weiterhin ist der Abstand des Eindruckmittelpunktes zum Probenrand in der Norm auf den dreifachen Wert der Diagonalen festgelegt und muss demnach einen Wert von $30\mu\text{m}$ annehmen. Diese Vorgabe wurde während der Versuche stets eingehalten.

4 Versuchsdurchführung und –ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Kombination aus verschiedenen Additiven untersucht werden. Die Liste der Additive resultiert aus Voruntersuchungen, in denen die Eignung der Zusätze zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Goldniederschlägen einzeln bereits nachgewiesen wurde. Die Liste umfasst die Vertreter:

- Natriumhypophosphit (Abgekürzt mit NH),
- Phosphonsäure (Abgekürzt mit PS),
- Ralufon CAS OH (Abgekürzt mit CAS),
- Natriumwolframat (Abgekürzt mit NW).

Mit Natriumhypophosphit ist eine üblicherweise als Reduktionsmittel eingesetzte Chemikalie Gegenstand der Untersuchung. Phosphonsäure gehört zur Gruppe der anorganischen Säuren und Ralufon CAS-OH ist ein anionisches Tensid. Natriumwolframat ist ein Metallsalz. Die Zugehörigkeit der Chemikalien zu den unterschiedlichen Stoffgruppen lässt die Vermutung zu, dass sie durch verschiedene Wirkmechanismen Einfluss auf die Härte und Verschleißbeständigkeit der Goldschichten nehmen. Dementsprechend besteht auch die Möglichkeit, dass sie in Kombination die Effekte der Einzelsubstanzen übersteigen.

Für die Beurteilung der Wirkung der Additivkombinationen auf die Niederschläge wurden je 70ml Elektrolyt nach der in Tabelle 4-1 stehenden Zusammensetzung angesetzt. Die Wahl der Additivkonzentrationen wurde aufbauend auf die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zu den einzelnen Additiven getroffen.

Anschließend wurden in jedem Elektrolyten mehrere Probenbeschichtungen durchgeführt. Dafür kamen als Substrat Aluminiumoxidkeramik-Blättchen (Abbildung 4-2) mit einer chemischen Nickel-Schicht (Elektrolyt: DNC 520) zum Einsatz. Der Vorteil dieser Probekörper liegt darin, dass nur die Nickelschicht elektrisch leitfähig ist und galvanisch beschichtet werden kann. Dadurch war es möglich, die Beschichtungsfläche gezielt auf 3cm^2 zu begrenzen, ohne mit Abschirmlack oder ähnlichem arbeiten zu müssen. Unmittelbar vor der Goldbeschichtung wurde die chemische Nickelschicht mit Glanznickel verstärkt. Das ermöglichte eine „Nass-in-Nass“-Beschichtung im Goldelektrolyten. Ferner war durch die einebnende Wirkung des BECE-BIC-NiTEC-Bades (Glanznickelelektrolyt) eine reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit gewährleistet.

Die Beschichtung erfolgte in einem Becherglas mit dem in Abbildung 4-1 dargestellten Aufbau. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode mit einer Fläche von 4cm^2 verwendet. Die Stromversorgung erfolgte mit dem Potenziostat PS 2000 im Galvanostat-Modus. Die Badbewegung wurde durch ein Magnetrührwerk erzeugt. Dieses wurde auf 120 Umdrehungen pro Minute eingestellt.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der Elektrolyten

Elektrolyt	Grundelektrolyt (DOD)	Additiv I	Additiv II
Elektrolyt I	Dodurex Ansatzkonzentrat 35ml, DI-Wasser 35ml, Gold 3,5 g/l	Phosphonsäure 10g/l	Natriumhypophosphit 10 g/l
Elektrolyt II		Ralufon CAS OH 10g/l	Natriumhypophosphit 10 g/l
Elektrolyt III		Natriumwolframat 8g/l	Natriumhypophosphit 10 g/l
Elektrolyt IV		Ralufon CAS OH 10g/l	Phosphonsäure 10g/l
Elektrolyt V		Natriumwolframat 8g/l	Phosphonsäure 10g/l
Elektrolyt VI		Natriumwolframat 8g/l	Ralufon CAS OH 10g/l

Aufgrund des geringen Badvolumens ist durch die Beschichtung mit einem Konzentrationsabfall des Goldcyanids und der Cobaltkomplexe zu rechnen. Um das zu kompensieren, wurden diese beiden ausgearbeiteten Substanzen nach der Hälfte (pauschal) und zum Ende jedes Beschichtungsprozesses (berechnet aus abgeschiedener Schichtmasse) nachdosiert.

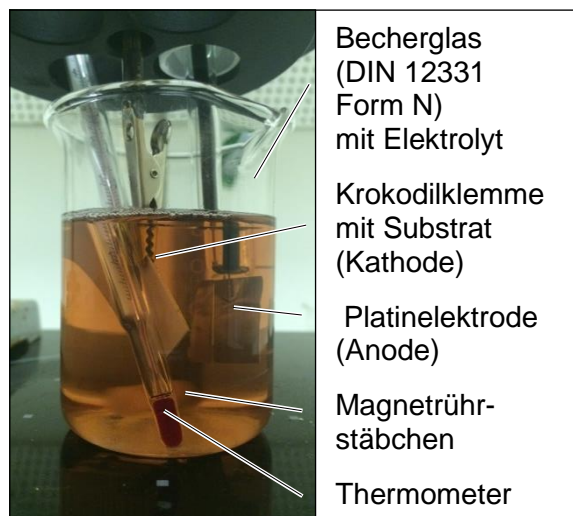


Abbildung 4-1: Versuchsaufbau

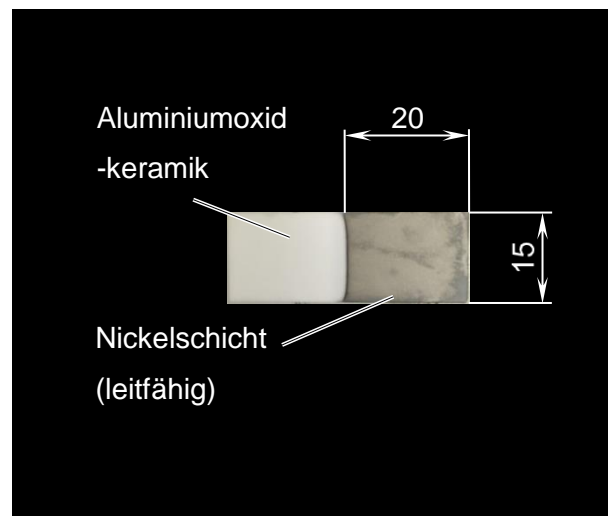


Abbildung 4-2: Substrat im Ausgangszustand

Auf diese Weise konnten mit jedem Elektrolyten vier Keramikblättchen mit einer $10\mu\text{m}$ dicken Goldschicht beschichtet werden. Je zwei mit einer Stromdichte von $1\text{A}/\text{dm}^2$ und zwei mit $1,5\text{A}/\text{dm}^2$. Die Beschriftung der Proben setzt sich aus den Abkürzungen der jeweiligen Additive, einer römischen Zahl und einer arabischen Zahl zusammen. Die römischen Zahlen verschlüsseln die Beschichtungsstromstärke. Die „I“ steht für $1\text{A}/\text{dm}^2$ und die „II“ für $1,5\text{A}/\text{dm}^2$. Die arabische Ziffer wurde als fortlaufende Nummerierung der Proben eines Versuchs eingeführt.

4.1 Die Vergleichsbasis „Dodurex COC 3,5 g/l“

Da es in der Arbeit um die Verbesserung der Verschleißeigenschaften von Goldschichten geht und als Ausgangspunkt der Elektrolyt „Dodurex COC“ genutzt wird, sind aus diesem Elektrolyten abgeschiedene Schichten als Vergleichsbasis heranzuziehen. Dafür wurde der Elektrolyt nach Ansatzvorschrift des Herstellers angesetzt. Lediglich die Goldionenkonzentration wurde - basierend auf den Untersuchungen der Stromdichte-Potenzialkurven (Kapitel 3.2.2) - von 8 g/l auf 3,5 g/l verringert. Anschließend wurden Proben im vorab beschriebenen Labormaßstab beschichtet.

Dabei konnten gegenüber dem theoretischen Ladungsumsatz die folgenden Wirkungsgrade erzielt werden: Bei der Stromdichte von 1 A/dm² wurden 19,36% der Ladung zur Schichtbildung genutzt. Die Erhöhung der Stromdichte auf 1,5 A/dm² verringerte den Wirkungsgrad auf 14,22 %. Laut Herstellerangaben besitzt der Elektrolyt eine Stromausbeute von 75 mg/(A min). Das entspricht bei einem elektrochemischen Äquivalent des einwertigen Goldes von 122 mg/(A min) einem Wirkungsgrad von 61,27%. Die große Abweichung der gemessenen Werte von den Angaben des Herstellers ist nachweislich mit der im Versuch angewendeten niedrigen Goldionenkonzentration im Elektrolyten zu begründen.

Durch die Sichtprüfung der aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Niederschläge konnten die Schichten als frei von Rissen und fest am Substrat haftend eingestuft werden. Bei der „DOD II-5“ Probe in Abbildung 4-3 ist am rechten oberen Rand eine leichte Ablösung des Schichtsystems (Gold und Nickel) zu erkennen. Da diese Erscheinung im Randbereich der Probe auftrat und sich auch in den folgenden Versuchen (mit den anderen Elektrolyten) teilweise wiederholte, ist das ein Fehlerbild, welches auf die Probenpräparation zurückgeht. Die Verbindung zwischen Goldschicht und Nickelschicht ist stärker als der Verbund zwischen Nickel und Keramik.

Der überwiegende Teil der Probenoberflächen wurde glänzend beschichtet, dennoch sind auf allen Proben matte Bereiche zu erkennen. Diese sind in Abhängigkeit der Stromstärke unterschiedlich ausgeprägt. Die Proben links im Bild weisen, abgesehen von den Kontaktierungsstellen (Punkte in der rechten oberen Ecke der Beschichtung), nur sehr kleine matte Bereiche auf, wohingegen die beiden anderen Proben von einem größeren Schleier bedeckt sind. Dennoch zeigten Versuche mit dem gleichen Elektrolyten, aber geringeren Schichtdicken, dass eine komplett glänzende Beschichtung mit diesem Elektrolyten auch bei 1,5 A/dm² möglich ist. Die folgende Härteprüfung ist jedoch nur wie geplant durchführbar, wenn die Schichtdicke im oberen Grenzbereich des Realisierbaren liegt.

Die Härteprüfung der Proben bestätigt mit 183,3 HV 0,01 für $j = 1 \text{ A/dm}^2$ und 170,25 HV 0,01 nicht nur die Härte C Einstufung nach ASTM, sondern übertrifft sie. Dies ist jedoch vermutlich (Versuch erfolgte, jedoch ohne genügende statistische Absicherung) auch auf die niedrigere Goldionenkonzentration im Elektrolyten zurückzuführen.

Die Punkte im mittleren Bereich aller Proben sind die makroskopische Erscheinung der Kalotten des Verschleißtestes. Die mikroskopische Auswertung dieser liefert als Vergleichswert für die Beurteilung der Abriebbeständigkeit bei den Proben DOD I-1 und DOD I-2 einen Wert von $1,65 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{mN})$ und bei den anderen $1,06 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{mN})$.

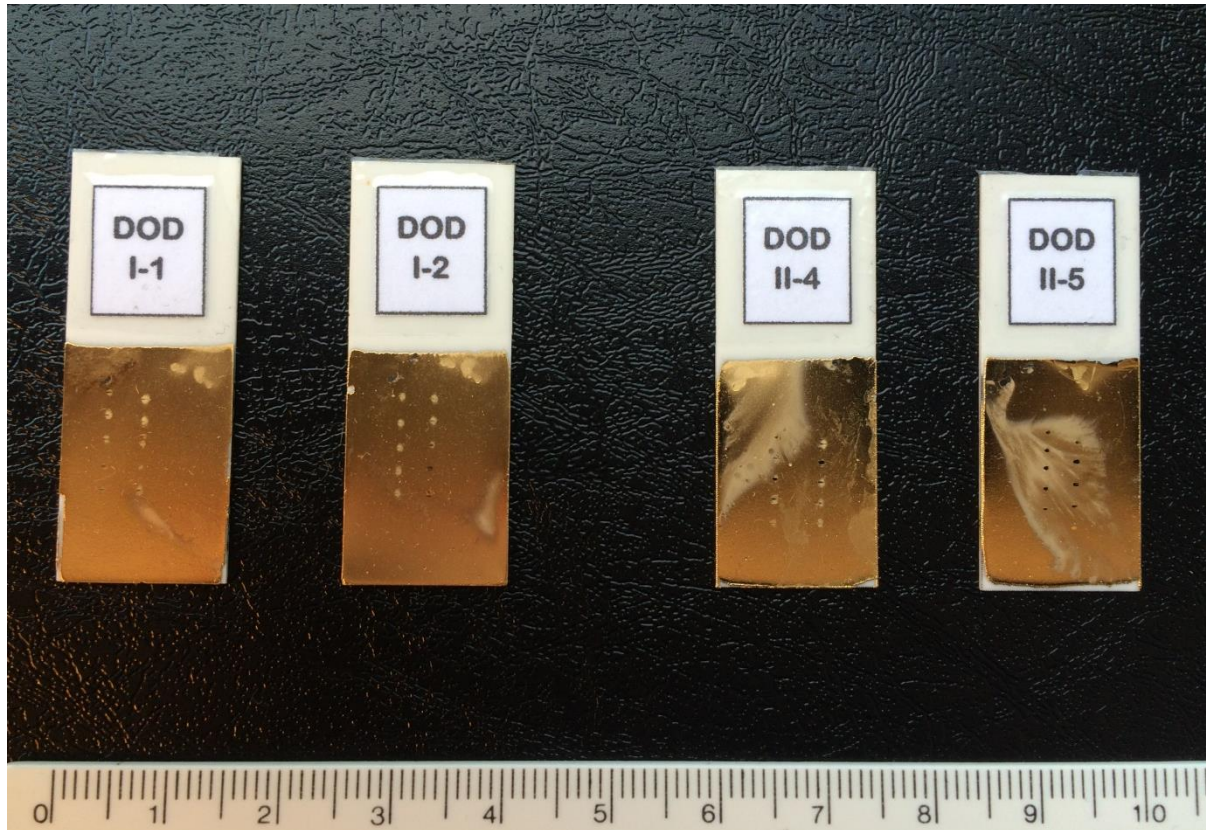


Abbildung 4-3: Proben Grundelektrolyt; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

4.2 Beschichtung mit modifizierten Elektrolyten

Die Beschichtungen zur Probenerzeugung in den modifizierten Elektrolyten verliefen analog zu den vorab beschriebenen Beschichtungen. Während dieser Versuchsreihe gelang es, aus allen modifizierten Elektrolyten Schichten mit einer Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$ abzuscheiden. Zum Teil starke Schwankungen im Wirkungsgrad waren gelegentlich Ursache für Wiederholungen einzelner Beschichtungen. Das lag im Fall der Unterschätzung des Wirkungsgrades daran, dass die Schichten zu dick aufwuchsen und abplatzten. Wurde die Abscheideeffektivität überschätzt, waren die Schichten nicht dick genug für die Härteprüfung. Eine weitere Verstärkung der Niederschläge war zwar prinzipiell möglich, wurde jedoch nicht durchgeführt. Aus der Beschichtungsunterbrechung resultierende Einflüsse konnten dadurch ausgeschlossen werden. Im Anhang (Abbildung A-1 bis Abbildung A-6) sind Bilder der Beschichtungsversuche zu jedem modifizierten Elektrolyt zu finden. Die Ergebnisse zur Härteprüfung, Verschleißmessung und Sichtprüfung sind in der Tabelle 4-2 dargestellt. Die Tabelle enthält ebenfalls die Beurteilung des Wirkungsgrades.

Die „höchste fortlaufende Probennummer“ gibt eine Vorstellung von der Stabilität des Wirkungsgrades. Dabei fallen die Elektrolyten mit den Nummern III und VI besonders aus dem Rahmen. Der Grund dafür ist bei der Auswertung des Wirkungsgrades jeder einzelnen Beschichtung zu finden. Am Beispiel von Elektrolyt III nahm die Abscheideeffektivität in beiden Fällen (bezogen auf die Abscheidungsstromdichte) mit fortschreitender Beschichtungszeit ungleichmäßig ab. Auch durch Nachdosierung von Goldsalz und Ansatzkonzentrat war weder eine Regeneration auf die Anfangswerte noch eine Stabilisierung zu erreichen. So startete die erste Beschichtung mit einem sehr guten Wirkungsgrad von 20 %. Die zweite Beschichtung erfolgte mit einem Wirkungsgrad von 18 %. Bei den folgenden Beschichtungen sank die Stromausbeute über 16,8 % bis auf letzten Endes 7,36 %. Zudem war während der Beschichtungen eine verstärkte Gasentwicklung zu beobachten. Ob sich diese mit sinkendem Wirkungsgrad verstärkte, konnte durch die reine Beobachtung des Beschichtungsprozesses nicht beurteilt werden.

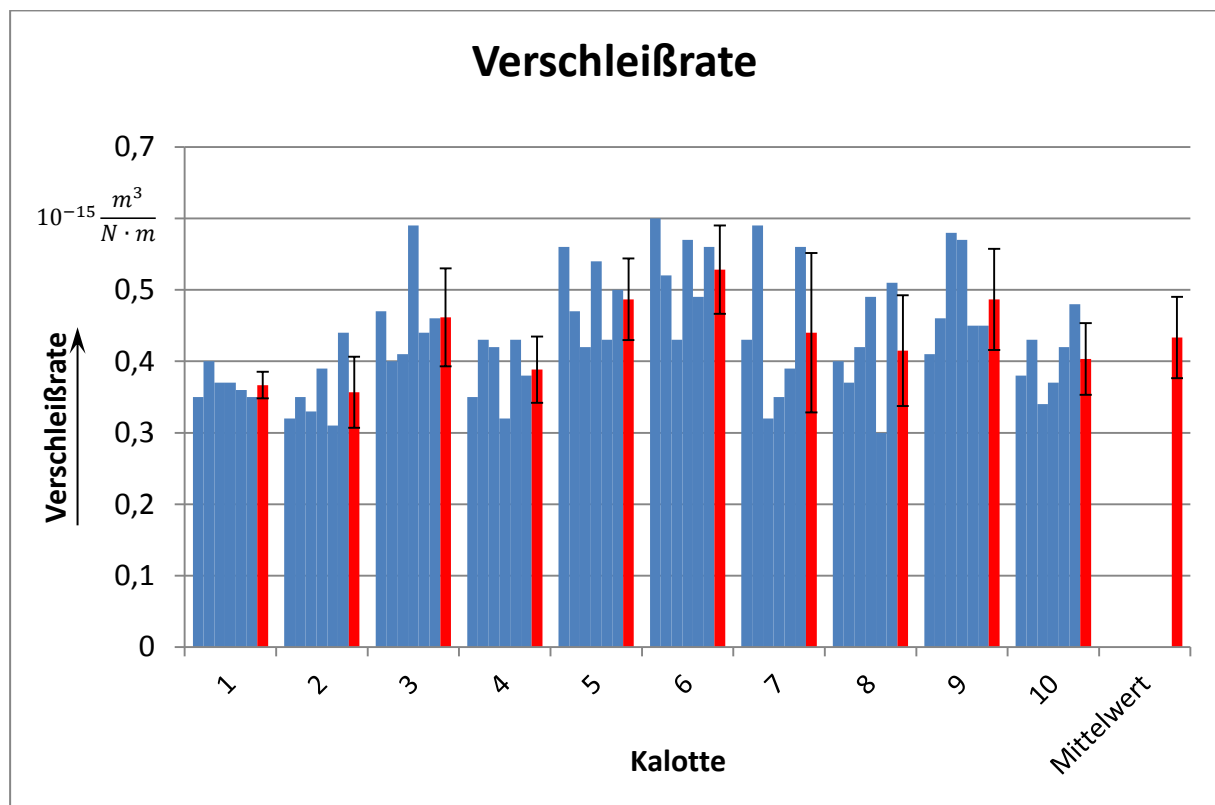


Abbildung 4-4: Verschleißratenbestimmung am Beispiel der Probe PS-CAS I-1

Die statistische Absicherung der Verschleißraten und die daraus resultierenden Unsicherheiten sind in Abbildung 4-4 am Beispiel der Probe PS-CAS I-1 dargestellt. Jeder blaue Balken stellt das Ergebnis einer Messung dar. Die roten Balken sind die Mittelwerte der Einzelmesswerte zu den Kalotten. Anhand der zugehörigen Fehlerbalken ist die doppelte Standardabweichung der einzelnen Messungen vom Mittelwert dargestellt. Daran kann die Qualität der Kalotte eingeschätzt werden. Der Fehlerbalken des Mittelwertes aus den Mittelwerten der Kalotten (ganz rechts in der Grafik) zeigt an, wie stark die Größen der Kalotten untereinander variieren. Die Reproduzierbarkeit des Versuches kann mit diesem Wert beurteilt werden.

In der Abbildung 4-5 sind die Ergebnisse von Härte- und Verschleißprüfung dargestellt. Die Werte sind auf den Grundelektrolyt normiert worden. Damit wird schnell sichtbar, dass keine wesentliche Härtesteigerung (max. 10%) durch die Elektrolytmodifikationen erreicht werden konnte. Unabhängig von der Beschichtungsstromdichte liegen nahezu alle Härten in der Nähe der roten Linie des Grundelektrolyten.

Die Verschleißrate konnte durch die Modifikation des Elektrolyten mit Phosphonsäure & Natriumwolframat sowie Ralufon & Natriumwolframat weit unter die Grenze der Vergleichsschicht gesenkt werden. Die Fehlerbalken zeigen, dass diese Verbesserungen signifikant sind. An dieser Stelle kann unter Einbeziehung der bisher betrachteten Ergebnisse der Elektrolyt V (modifiziert mit Phosphonsäure und Natriumwolframat) als aussichtreiste Verbesserung angesehen werden. Besonders für Steckkontakte bietet dieser Elektrolyt viel Verbesserungs- und Marktpotenzial.

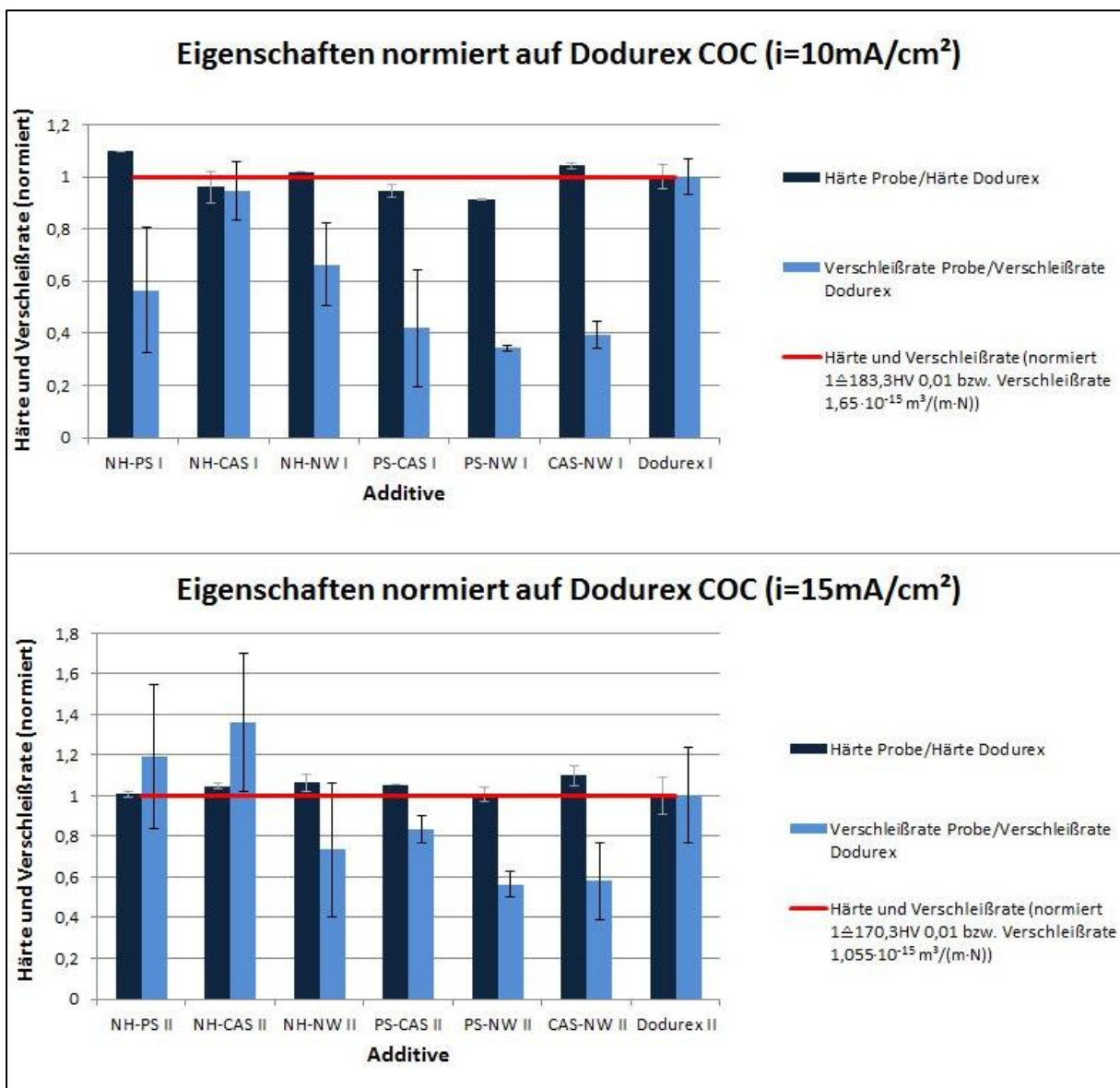


Abbildung 4-5: Normierte Gegenüberstellung von Härte und Verschleißprüfung

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Beschichtungsversuche

Stromdichte	Probe	Härte		Verschleiß		Wirkungsgrad		Optik			höchste laufende Probennummer
		in HV 0,01	in %	in $10^{-15} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$	in %	abs. in %	rel. in %	Glanz	Risse	Haftung	
1,0 A/dm ²	I	201,2	+9,8	0,93	-43,6	13,64	-29,55	ja	ja	ja	2
	II	175,95	-4	1,56	-5,5	14,9	-23,04	ja	ja	nein	2
	III	186,5	+1,7	1,1	-33,3	11,8	-39,05	ja	ja	ja	4
	IV	173	+5,6	0,69	-58,2	15,03	-22,37	ja eingeschr.	nein	ja	2
	V	167,6	-8,6	0,57	-65,5	14,85	-23,3	ja	nein	ja	2
	VI	190,9	+4,15	0,65	-60,6	11,8	-39,05	ja	ja	nein	4
1,5 A/dm ²	I	184,35	+8,3	1,255	+18,4	9,41	-33,83	ja	ja	ja	2
	II	178,15	+4,6	1,44	+35,8	17,2	+20,96	ja	ja	nein	2
	III	181,1	+6,4	0,78	-26,4	8,9	-37,41	ja eingeschr.	ja	ja	5
	IV	179,2	+5,26	0,88	-16,89	13,86	-2,53	ja eingeschr.	nein	ja	2
	V	171	+0,44	0,6	-43,4	13,3	-6,47	ja eingeschr.	nein	ja	2
	VI	186,9	+9,78	0,61	-42,5	8,5	-40,23	ja eingeschr.	nein	ja	5

4.3 Pulsstromabscheidung

Für diesen Teil der Arbeit wurden mit dem Grundelektrolyten Probebeschichtungen durchgeführt. Diese dienten zur Ermittlung einer für den Elektrolyten geeigneten Pulsgeometrie. Dafür wurden als Substrate auf die Größe $33\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ zugeschnittene, vernickelte Hullzellenbleche verwendet.

Bei der Pulsgeometrie war es Ziel, rein kathodische Pulse zu untersuchen. Das liegt daran, dass bei einem Umkehrpulsstrom während des anodischen Stromflusses die Gegenelektrode beschichtet wird. Dadurch ändern sich die Versuchsbedingungen während des Versuchs unkontrolliert und je nach Ausprägung des anodischen Teilpulses nicht in jedem Versuch gleichermaßen. Dem kommt hinzu, dass die aufwändige Entschichtung der Gegenelektroden den Aufwand der Versuche erheblich steigern würde.

Die mittlere Stromdichte j_m wurde für die Abscheidungen vordergründig auf $1,5\text{ A/dm}^2$ festgelegt. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Untersuchungen gegeben. Demnach waren nur noch die Parameter Pulsstromdichte j_p , die Zeit T_{ein} und die Pulspause T_{aus} in Abhängigkeit der Formel 2.19 zu definieren. Ausgehend von der laut Literatur maximal geeigneten Pulspausenlänge von 10 ms , wurden die in der Tabelle 4-3 stehenden Parameter für die Versuche festgelegt und genutzt. Realisiert wurde die Beschichtung mit der Pulsstromversorgung A1D 20/60 LV11-G2 der Firma Munk GmbH. Die Beschichtungsdauer betrug bei jeder Probe 10 min . Als Gegenelektroden kamen zwei der aus Abbildung 4-1 bekannten Platinelektroden zum Einsatz.

Tabelle 4-3: Parameter verschiedener Pulsgeometrien

Versuch	$j_m\text{ [A/dm}^2\text{]}$	$T_{ein}\text{ [ms]}$	$T_{aus}\text{ [ms]}$	$j_p\text{ [A/dm}^2\text{]}$	$T = T_{ein} + T_{aus}\text{ [ms]}$
P1 II-1	1,5	4	8,5	4,6875	12,5
P2 II-1	1,5	2,5	10	7,5	12,5
P3 I-1	1	2,5	10	5	12,5
P4 III-1	3	2,5	10	15	12,5
P5 II-1	1,5	1,5	6,5	8	8
P6 II-1	1,5	0,5	7,5	24	8

Der untere Teil von Abbildung 4-6 zeigt die Aufzeichnung der Messung des Verlaufs der Stromdichte über der Zeit. Die dargestellte Pulsgeometrie zeigt demnach den tatsächlich aus der Einstellung und dem Versuchsaufbau resultierenden Stromfluss im System. Die Darstellung wurde beim Versuch P2 II-1 aufgezeichnet und ist für die anderen Versuche ebenfalls repräsentativ. Es ist zu sehen, dass sich weder ein rein kathodischer Pulsstrom, noch die gewünschte Pulsgeometrie (Vergleiche Abbildung 2-3) einstellte. Die Ursache dafür liegt in der technischen Realisierung des Stromflusses. Um das besser zu verstehen, ist in Abbildung 4-7 ein Ersatzschaltbild für den Versuchsaufbau dargestellt. Darin finden die

Kapazitäten der Helmholtzschichten als Kondensatoren C_1 und C_2 Beachtung. Die Widerstände R_1 und R_2 stehen für den Übergangswiderstand, welcher aus der Durchtrittsreaktion der Elektronen an den Phasengrenzen resultiert. R_E verkörpert den Widerstand, der durch Stoßprozesse der im Elektrolyten migrierenden Ionen verursacht wird.

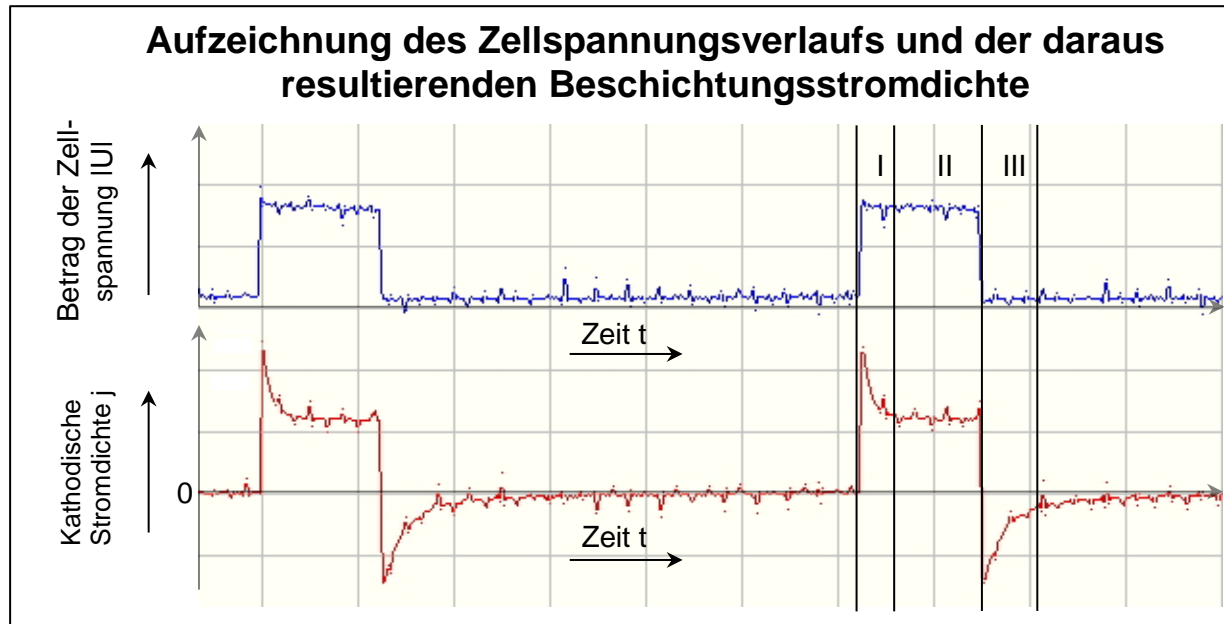


Abbildung 4-6: Resultierende Pulsgeometrie

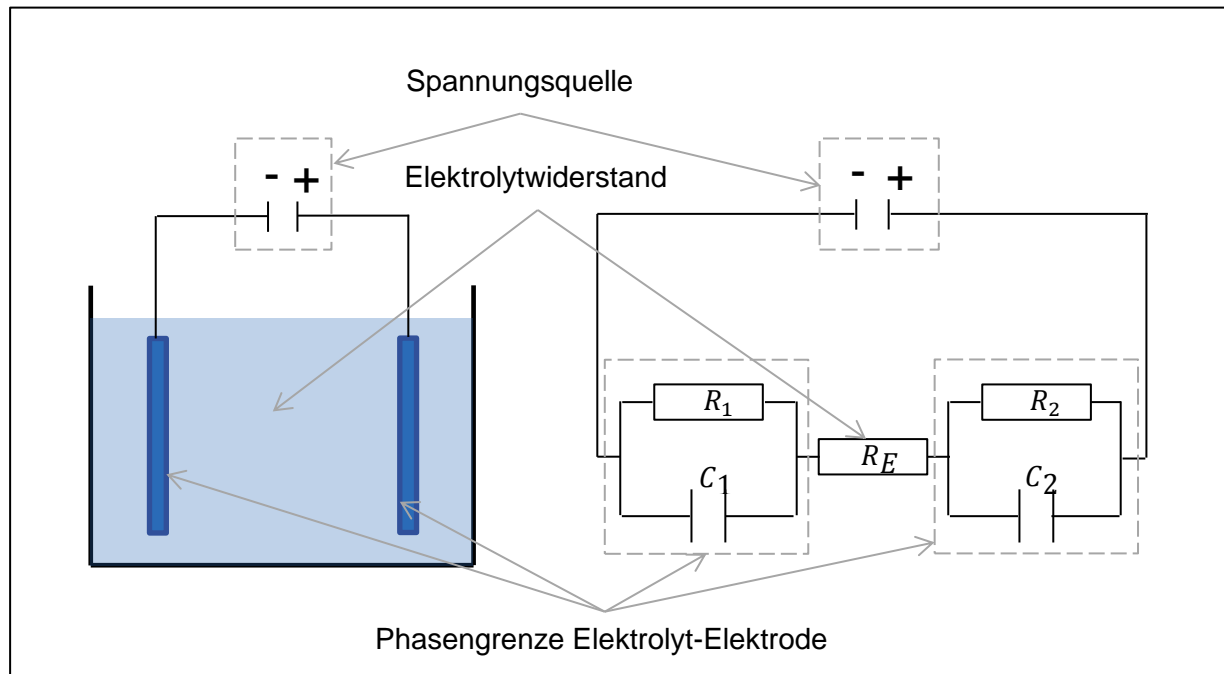


Abbildung 4-7: Ersatzschaltbild des Versuchsaufbaus

Wird die Spannung in einer Elektrolysezelle schlagartig auf einen konstanten Wert erhöht, beginnt im System ein Strom zu fließen (Abbildung 4-6 Bereich I). Dadurch bildet sich an den Oberflächen beider Elektroden die Helmholtz'sche Doppelschicht aus. Die Elektroden werden polarisiert. Das entspricht im Ersatzschaltbild der Aufladung der Kondensatoren C_1

und C_2 . Je stärker die Polarisierung ist, desto mehr behindert sie den Stromfluss im System. Sind die Helmholtzschichten aufgebaut (die Kondensatoren geladen) kann der Strom ausschließlich als Resultat des Elektronendurchtritts (durch R_1 und R_2) weiter fließen. Es kommt zu einem konstanten Stromfluss (Abbildung 4-6 Bereich II). Bricht zu einem späteren Zeitpunkt die äußere Spannung zusammen baut sich auch die Polarisierung der Elektroden ab. Dadurch entsteht ein Stromfluss in die entgegengesetzte Richtung (Abbildung 4-6 Bereich III). Dieser kommt zum Erliegen wenn die Ladungstrennung ausgeglichen ist (die Kondensatoren C_1 und C_2 vollständig entladen sind). Das Überspringen des Stromes ist somit Resultat eines kapazitiven Effektes vom System. Theoretisch ist es denkbar, dem durch Induktivitäten, also Spulen, entgegenzuwirken. Dies führt jedoch an dieser Stelle zu weit, sodass dieses Phänomen für die Versuche akzeptiert wurde.

4.4 Demonstratoren zur Bestimmung des Widerstands

Basierend auf den Ergebnissen (Kapitel 5) der vorab beschriebenen Versuche wurden reale Bauteile für die externe Prüfung des Widerstandsverhaltens beschichtet. Stecker der Firma Franz Binder GmbH & Co wurden dafür als Demonstratoren ausgewählt und in zwei verschiedenen Geometrien zur Verfügung gestellt.

Abbildung 4-8 zeigt die zwei verschiedenen Steckertypen die während des Versuches beschichtet wurden. Von jedem Steckertyp wurden je 100 Stück galvanisiert. Das diente der Überprüfung der Badstabilität und ermöglichte eine statistische Absicherung der geplanten Untersuchung.



Abbildung 4-8: Demonstratoren, links Steckertyp I, rechts Steckertyp II

Beschichtet wurden die Bauteile bei einem Badvolumen von 125 ml mit einer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/dm}^2$. Der zur Beschichtung genutzte Elektrolyt war für diesen Versuch der Grundelektrolyt (3,5 g/l Gold), modifiziert mit 10 g/l Ralufon CAS-OH. Die Arbeitstemperatur betrug 35°C . Als Anoden wurden zwei platiniierte Titananoden verwendet. Das Anoden-Kathoden-Verhältnis lag in Abhängigkeit des Steckertyps bei ca. 38 bzw. 17. Das Substrat der Goldbeschichtung wurde durch die BECE-Glanznickelschicht gebildet. Für Badbewegung sorgte ein auf 120 U/min eingestellter Magnetrührer. Die Beschichtungszeit wurde anhand des bekannten Wirkungsgrades so gewählt, dass die Beschichtung für Steckertyp I $1 \mu\text{m}$ und für Steckertyp II $0,3 \mu\text{m}$ dick wurde. Regelmäßige Zugabe von Goldsalz diente der

Aufrechterhaltung der Ionenkonzentration im Elektrolyt. Die zugegebene Menge wurde anhand der abgeschiedenen Goldmasse bestimmt.

Die Schichtdicken wurden bewusst so gewählt. Die Stecker werden von der Firma Franz Binder GmbH & Co in der Serienfertigung mit konventionellen Elektrolyten ebenfalls mit Goldschichten dieser Ausprägung hergestellt. Damit ist die Grundlage für einen Vergleich mit herkömmlichen Goldschichten gegeben.

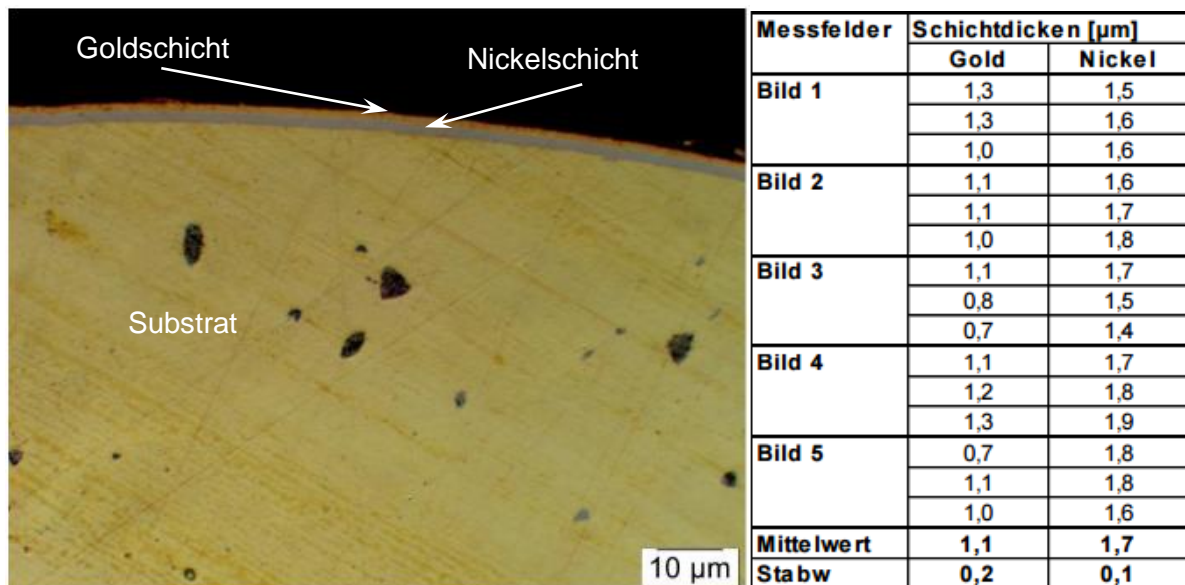


Abbildung 4-9: Schliffdarstellung Steckertyp I

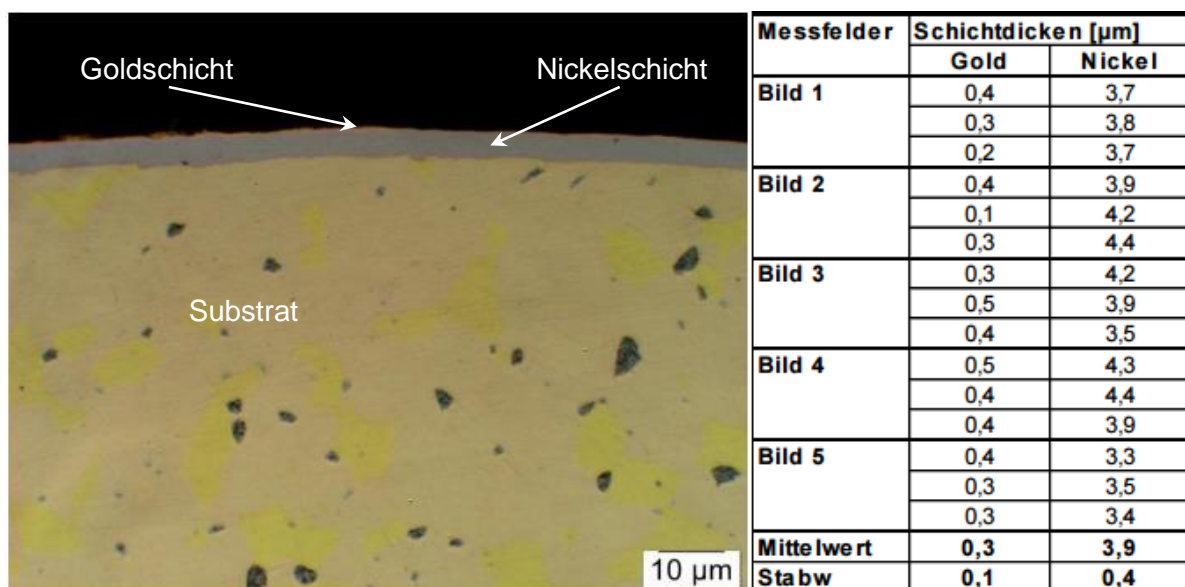


Abbildung 4-10: Schliffdarstellung Steckertyp II

Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 zeigen je eine Schliffdarstellung der Stecker. Die rechts stehende Tabelle enthält die Messwerte der Schichtdickenbestimmung. Die Messungen wurden anhand der Schliffe durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass der Wirkungsgrad des Elektrolyten richtig eingeschätzt wurde und die Badführung durch die Modifikation nicht signifikant komplizierter geworden ist. Ferner ist an der Verteilung der Schichtdicke auch die

Streufähigkeit des Elektrolyten an realen Bauteilen zu bewerten. Den runden Steckern wurden zur Beschichtung zwei flache Anoden gegenübergestellt. Dadurch haben nicht alle Punkte der Stecker Oberfläche den gleichen Abstand zu den Anoden. Daraus resultiert eine unterschiedliche Verteilung der Stromlinien. Eine gute Streufähigkeit eines Elektrolyten ist dann gegeben, wenn bei lokal unterschiedlicher Stromlinienverteilung dennoch gleiches Schichtwachstum vorhanden ist. Die Messwerte der lokalen Schichtdicken der Demonstratoren spiegeln ein solches Verhalten des Elektrolyten wider.

Die während dieses Versuchs erzeugten Schichten waren auf allen Proben haftfest und glänzten.

5 Auswertung der Ergebnisse

Nach dem im vorherigen Absatz die Ergebnisse der einzelnen durch die verschiedenen Elektrolyten erzeugten Goldniederschläge vorgestellt und mit den aus dem Grundelektrolyten abgeschiedenen Schichten verglichen wurden, werden in diesem Teil der Arbeit die Daten zusammengeführt und einander gegenübergestellt. Dafür werden auch die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen zu den reinen Additiven herangezogen. Diese sind ebenfalls nach dem vorab beschriebenen Versuchsablauf unter den gleichen Randbedingungen gewonnen worden. Lediglich die Verschleißprüfung wurde derzeit mit nur zwei Kalotten, welche je einmal ausgemessen wurden, schlechter statistisch abgesichert. Das führt dazu, dass daraus erwachsende Schlüsse nur bedingt belastbar sind.

5.1 Auswertung der Sichtprüfung

Für die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Sichtprüfung kommt in der Tabelle 5-1 und der Tabelle 5-2 ein an die typischen „Ampelfarben“ angelehntes System (rot \triangleq schlecht, grün \triangleq gut) zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind trotz der einfach gehaltenen Bewertungsmaßstäbe essenziell. Die Beurteilung des Glanzes liefert ein „K.O.-Kriterium“ für die Anwendung der Beschichtung für dekorative Zwecke. Durch die Prüfung nach Rissfreiheit konnten hauptsächlich Makrorisse gefunden werden. Das Fehlen dieser ist zum einen die Grundlage für eine geschlossene Beschichtung, was für die technische Anwendung als Korrosionsschutz Voraussetzung ist. Zum anderen wird auch bei dekorativen Schichten die Freiheit von Makrorissen gefordert. Der dritte Schwerpunkt dieser Prüfung liegt auf der Haftfestigkeit, die ebenfalls zum sofortigen Ausschluss eines Elektrolyten führt. Die Begründung dafür ist trivial. Eine abblätternde Schicht sieht weder gut aus, noch kann sie technische Funktionen übernehmen.

Dennoch sind nicht alle Elektrolyten, bei denen eine rote Markierung auftaucht, sofort auszuschließen. Das liegt daran, dass die Beschichtung im Becherglas oft zu matten Bereichen der Schichten führt, die in technischen Anlagen nicht auftreten würden. Ferner sind die in der Arbeit geprüften Schichten dicker als sie im praktischen Einsatzfall gestaltet werden. Das kann zu Rissen führen, die bei 2 bis 4 μm starken Schichten nicht aufträten. Auch die mangelnde Substrathaftung ist in den meisten Fällen durch eine andere Vorbehandlung zu beseitigen. Der Unterschied zu den gepulsten Schichten (siehe Kapitel 5.6) liegt darin, dass die Schichten in sich stabil sind und lediglich die haftfeste Verbindung zum Substrat fehlt. Dadurch ist die Chance gegeben, mit anderen Substratwerkstoffen oder einer geeigneten Oberflächenaktivierung einen ausreichenden Verbund zum Substrat zu erzeugen.

Darum wurden in diesem Stadium der Entwicklung ausschließlich Tendenzen aufgezeigt, die auf eventuelle Probleme hinweisen. Diese sollten, wenn sie in weiteren Versuchen (welche kein Bestandteil dieser Arbeit sind) nicht behoben werden können, zum Ausschluss des jeweiligen Elektrolyten führen.

Tabelle 5-1: Sichtprüfung 1 A/dm²

Beschichtungsstromdichte 1 A/dm ²			
Additiv	Glanz	Rissfrei- heit	Substrat- haftung
NH I	3	2	3
NW I	2	1	2
PS I	2	2	3
CAS I	2	2	3
AS I	2	2	3
PS-NH I	3	2	3
PS-NW I	3	2	3
PS-CAS I	2	2	2
NH-NW I	2	1	2
NH-CAS I	3	1	3
NW-CAS I	3	1	1
DOD I	2	2	3

Tabelle 5-2: Sichtprüfung 1,5 A/dm²

Beschichtungsstromdichte 1,5 A/dm ²			
Additiv	Glanz	Rissfrei- heit	Substrat- haftung
NH II	2	2	3
NW II	2	2	2
PS II	2	2	3
CAS II	2	2	3
AS II	2	2	3
PS-NH II	2	1	3
PS-NW II	2	2	2
PS-CAS II	2	2	3
NH-NW II	2	1	2
NH-CAS II	2	1	3
NW-CAS II	2	2	3
DOD II	2	2	3

Das in dieser Prüfung wohl beste Ergebnis liefert die Modifikation mit Natriumhypophosphit, dicht gefolgt von der Additivkombination aus Phosphonsäure & Natriumwolframat- Modifikation. Diese zwei Elektrolytveränderungen konnten bei der optischen Begutachtung beider getesteten Stromdichten überzeugen. Damit erfüllen sie gleichzeitig die erste Bedingung der Forderung nach einer leichten Badführung.

5.2 Auswertung der Verschleißprüfung

In der Abbildung 5-1 sind die gemessenen Verschleißraten der verschiedenen Beschichtungen gegenübergestellt. Zugehörig zu den beiden unterschiedlichen Beschichtungsstromstärken sind in der ersten Gruppe die Wirkungen der einzelnen Additive zusammengefasst. In der zweiten Gruppe befinden sich die Additivkombinationen. Die rote Säule verkörpert die Verschleißrate der Schichten des Grundelektrolyten.

Anhand dieser Grafik ist auf den ersten Blick zu sehen, dass die Amidosulfonsäure einen sehr negativen Einfluss auf das Verschleißverhalten hat. Deswegen wurde von weiteren Versuchen mit diesem Additiv abgesehen. Alle anderen Zusätze, wie auch die Kombination dieser, beeinflussten den Verschleiß der Schichten so, dass je nach Beschichtungsstromstärke mindestens in einem Fall eine Verbesserung auftrat.

Tendenziell sind aus dem Grundelektrolyt mit steigender Beschichtungsstromdichte verschleißresistentere Schichten abzuschneiden. Dieses Verhalten wurde von den Additiven Natriumhypophosphit, Ralufon CAS-OH sowie den Additivgemischen aus Natriumhypophosphit & Ralufon CAS-OH, Natriumhypophosphit & Natriumwolframat und Ralufon CAS-OH & Natriumwolframat weiter verbessert. Die anderen Zusätze verursachten das entgegengesetzte Verhalten.

Das beste Resultat dieser Prüfung lieferten die Additivsysteme PS-NW und CAS-NW. Diese verringerten die Verschleißrate unabhängig von der Beschichtungsstromdichte. Das wiederum entspricht der Forderung nach einer leichten Prozessführung.

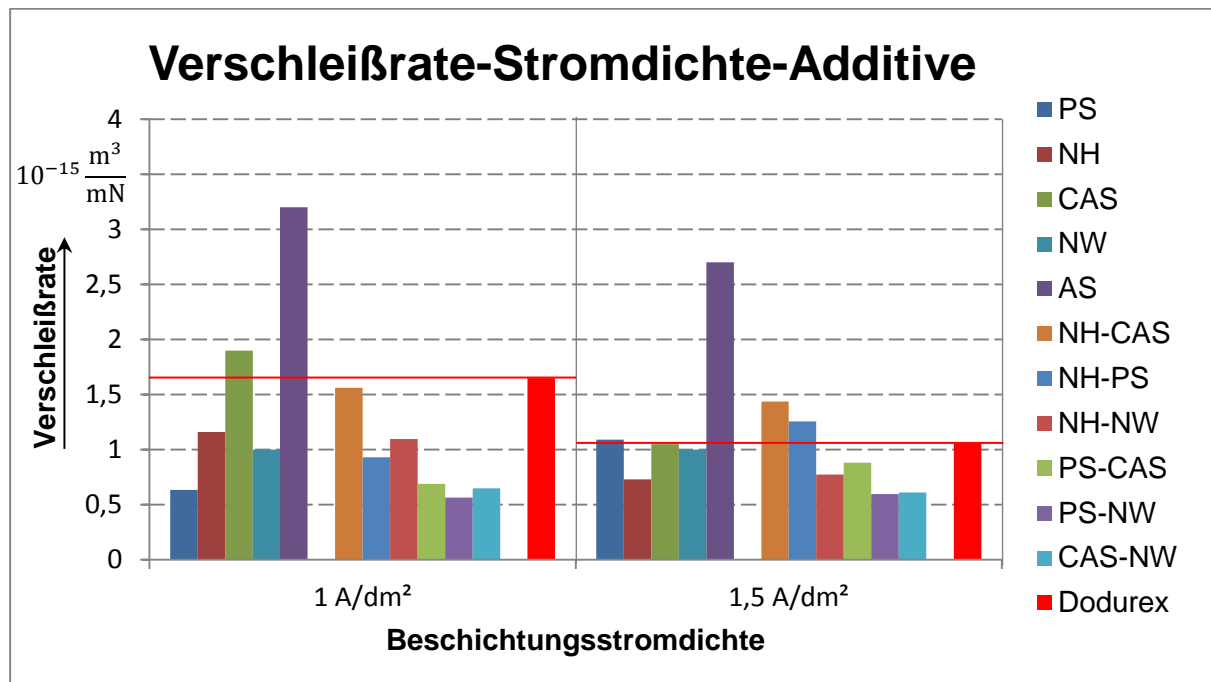


Abbildung 5-1: Abhängigkeit der Verschleißrate von der Stromdichte und den Additiven

Als Ursache für die zum Teil weit voneinander abweichenden Verschleißwerte sind neben den aus den unterschiedlichen Additiven hervorgerufenen Schichteigenschaften besonders die durch die Schichteigenschaften bevorzugt ausgelösten Verschleißmechanismen zu betrachten. Diese können aufgrund der optischen Erscheinungen der Kalotten auf die in Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 dargestellten zwei Grenzfälle zurückgeführt werden.

Es ist zu erkennen, dass im linken Bild der Kalottengrund mit einer Vielzahl an Riefen übersät ist. Im rechten Bild sind bei ähnlicher Vergrößerung (ca. $10 \times 20 = 200$) nur vereinzelt Riefen zu erkennen. Diese Erscheinungen können zur Charakterisierung der Verschleißmechanismen herangezogen werden. So weist unter den geprüften Bedingungen das Auftreten von Riefen je nach Ausprägung dieser entweder auf abrasiven oder auf adhäsiven Verschleiß hin. Eine genauere Untersuchung der Furchen unter Einbeziehung weiterer typischer Merkmale lässt eine Differenzierung zu.

Die Verschleißmechanismen Oberflächenzerrüttung und tribochemische Oxidation können von vornherein ausgeschlossen werden. Das liegt bei der Oberflächenzerrüttung daran, dass diese ausschließlich durch wechselnde Beanspruchung hervorgerufen wird. Im angewandten Versuch tritt diese Beanspruchungsart nicht auf. Die tribochemische Oxidation ist das Resultat von chemischen Reaktionen. Bei den herrschenden Versuchsbedingungen (Umgebungsmedium, Zwischenstoff, Temperatur und Werkstoff des Gegenkörpers) kann Gold jedoch als chemisch inert angesehen werden.

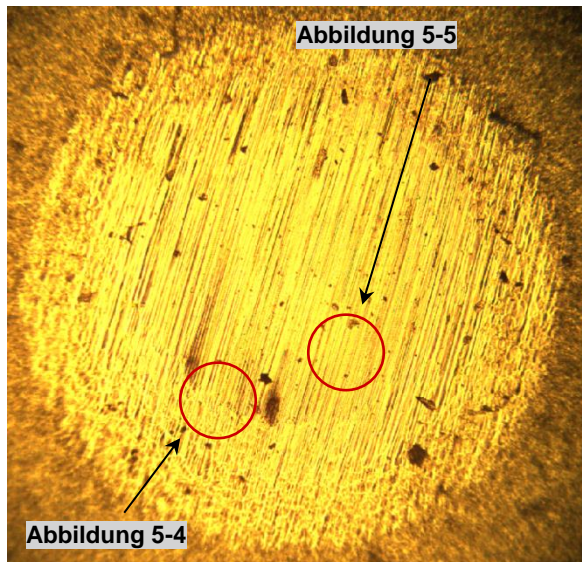


Abbildung 5-2: Kalotte Grenzfall I (Probe AS)

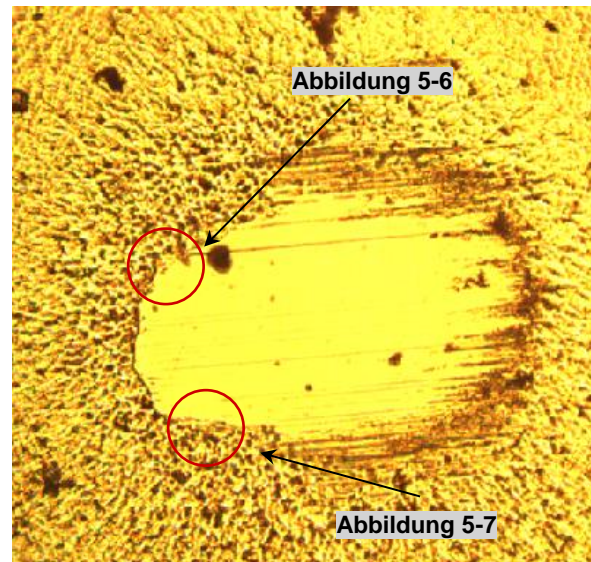


Abbildung 5-3: Kalotte Grenzfall II (Probe CAS-NW)

Die Abbildung 5-4 und 5-5 zeigen zwei REM (Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen des Kalottengrundes der Probe AS I-1 (Grenzfall I). Im Zentrum der Abbildung 5-4 ist eine Furchung mit der für abrasiven Verschleiß durch Mikrospanen typischen Form zu sehen. Das ist gut an dem durch einen Partikel erzeugten glatten Riefengrund sowie dem am Riefenende eingebetteten Partikel zu erkennen.

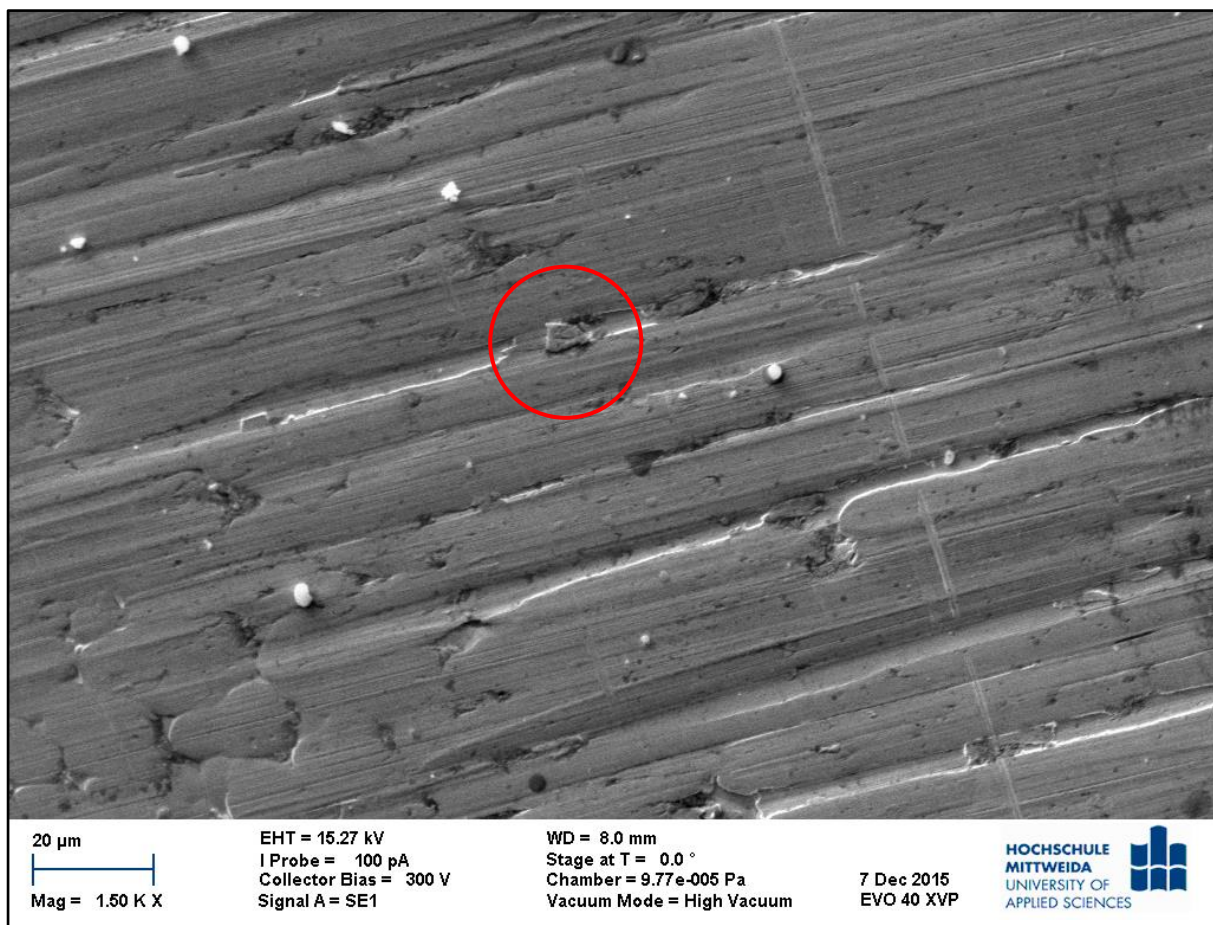


Abbildung 5-4: REM-Aufnahme Kalotte Probe AS Bild 1

Die Riefe in Abbildung 5-5 ist ebenfalls ein Zeichen für abrasiven Materialverschleiß, hier wurde die Schädigung jedoch nicht durch Mikrospanen sondern durch Mikropflügen verursacht. Dies wird an der nach oben gewölbten Kante ersichtlich. Darauf aufbauend kann für den Grenzfall I der abrasive Verschleißmechanismus als Hauptursache ausgemacht werden.

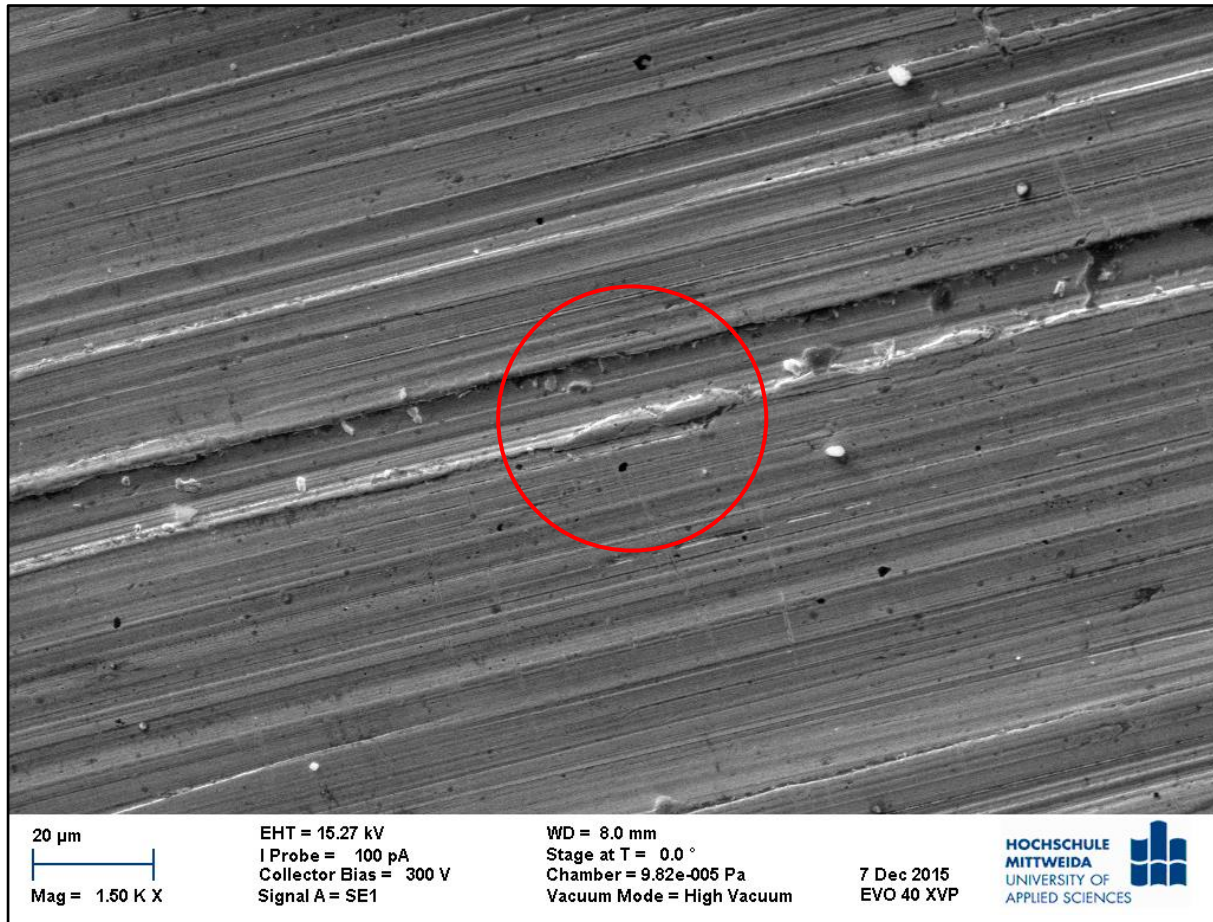


Abbildung 5-5: REM Aufnahme Kalotte Probe AS Bild 2

In den Abbildung 5-6 und 5-7 sind REM-Aufnahmen der Probe CAS-NW II-1 zu sehen. Im Abbildung 5-6 ist die Kante des Kalottenrandes zu sehen. Im Gegensatz zur Abbildung 5-3 deutet sich hier bereits an, dass es sich bei der Kalotte nicht um einen reinen Materialabtrag, sondern um eine Materialablagerung handelt. Diese erstreckt sich über den Großteil der Kalotte und weist eine sehr glatte Oberfläche auf. Daraus kann geschlossen werden, dass es bei dieser Kalotte durch Adhäsion zu einer Stoffverbindung zwischen Grund und Gegenkörper gekommen ist, die an einer in der Schicht liegenden Schwachstelle getrennt wurde. Dabei werden Goldpartikel aus der Schicht getrennt und bleiben am Gegenkörper haften. Im nächsten Kugelumlaufl wird das Gold wieder in die Kalotte eingetragen, dort immer noch an der Kugel anhaftend verformt oder als Materialübertrag im Kalottengrund wieder an die Schicht abgegeben. Beide Effekte sind denkbar und führen zur Verringerung des Verschleißes und der glatten Oberfläche. Im ersten Fall wird das Tribosystem dadurch geändert, dass Rauheitsspitzen des Gegenkörpers durch das aufgetragene Gold vermindert werden. Dies verringert die abrasive wie auch adhäsive Wirkung der Kugel und sorgt für die glatte Oberfläche. Im zweiten Fall wird durch den Materialübertrag die Goldschicht im Kalottengrund

wieder verstärkt. Damit sich die Kugel weiter in die Schicht eingraben kann, muss zuerst das rückgeführte Material abgetragen werden. Das führt dazu, dass die Kalotten im Verhältnis zum Grenzfall I viel kleiner ausfallen. Die Abbildung 5-7 zeigt den Kalottenrand der um 60° geneigten Probe. Daran ist zu sehen, dass es sich tatsächlich um eine Erhöhung und demnach einen Materialauftrag handelt. Das der Randbereich der Kalotten höher liegt als die umliegende Schicht ist das Resultat der Kräfteverteilung im Kalottengrund, welche dafür sorgt, dass das Material in den Randbereich der Kalotte getrieben wird. Da die vorab beschriebenen Erscheinungen aus der Rückführung von am Gegenkörper durch Adhäsion anhaftendem Gold resultieren, ist dieser Grenzfall II demnach stark vom adhäsiven Verschleißmechanismus geprägt.

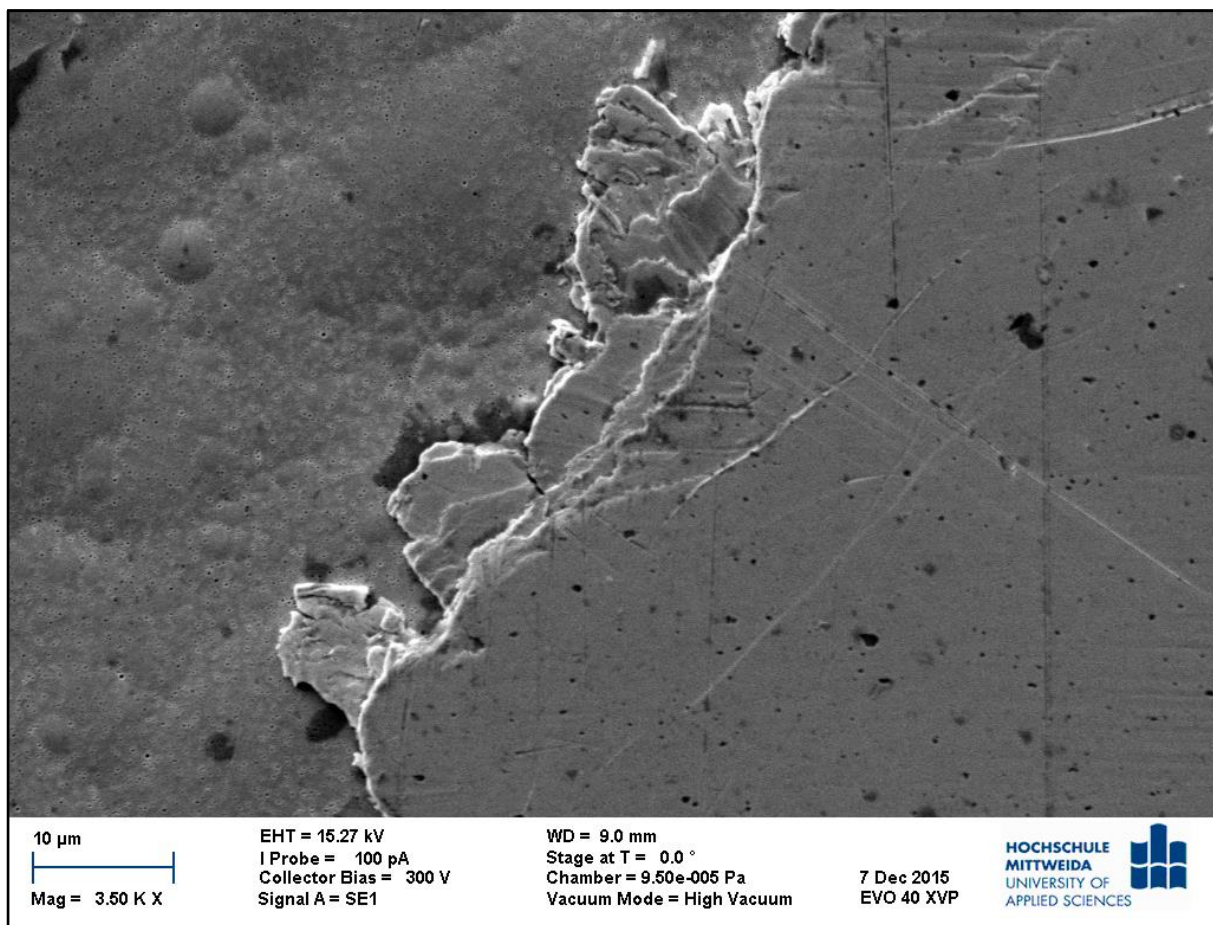


Abbildung 5-6: REM-Aufnahme Kalotte Probe CAS-NW Bild 1

Bei allen in den Verschleißversuchen der Arbeit geprüften Proben sind Spuren für beide oben beschriebenen Verschleißmechanismen zu finden. Dennoch ist festzuhalten, dass bei den Proben mit geringerem Verschleiß die Indizien für Grenzfall II überwiegen. Bei den Versuchen mit hoher Verschleißrate war eine Dominanz des Grenzfalls I zu bemerken. Ein direkter Einfluss durch den Cobaltgehalt der Schichten konnte nicht als Ursache für die bevorzugte Auslösung eines bestimmten Verschleißmechanismus ausgemacht werden. Eine Gegenüberstellung von Verschleiß und Cobaltgehalt (mittels RFA nachgewiesen) ist im Anhang auf Seite A-4 zu finden.

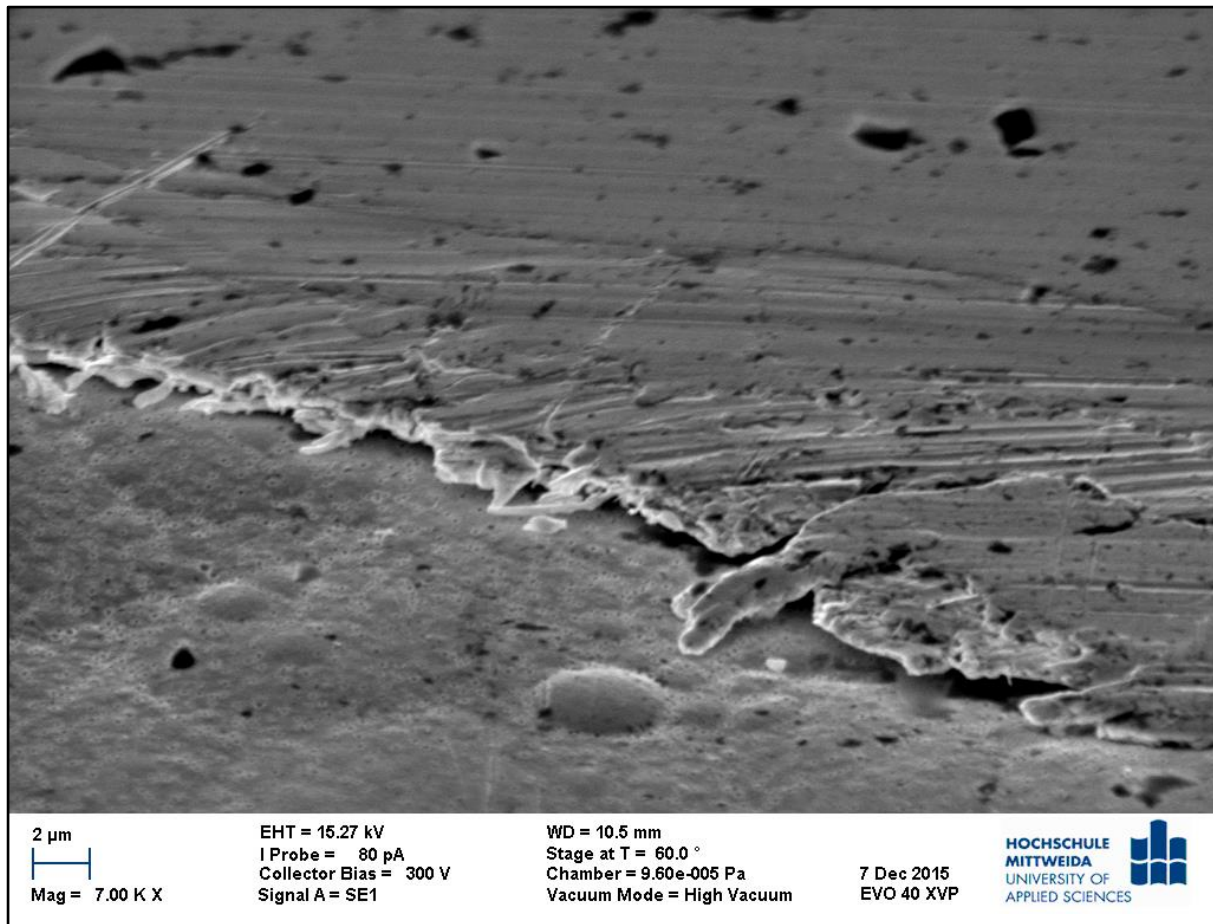


Abbildung 5-7: REM-Aufnahme Kalotte Probe CAS-NW Bild 2

5.3 Auswertung der Härteprüfung

Die Messwerte der Härtemessung nach Vickers sind in Abbildung 5-8 nach der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Systematik dargestellt.

Auch in diesem Diagramm ist tendenziell zu sehen, dass die Härte der Referenzschichten mit steigender Beschichtungsstromstärke abnimmt. Das ist im Hinblick auf den Anteil des in die Schicht eingebauten Cobaltanteil verwunderlich. Dieser wurde mit Hilfe der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) z.B. für Schichten des Grundelektrolyten auf 0,56% (mittels RFA nachweisbare Atomprozent) für $j = 1,0 \text{ A/dm}^2$ und 1,05% für $j = 1,5 \text{ A/dm}^2$ bestimmt. Da Cobalt in diesem Hartgoldelektrolyten zur Feinkornbildung beiträgt, wäre durch einen steigenden Gehalt (in der vorhandenen Größenordnung) erstmal mit einem feineren Gefüge und demnach höherer Härte zu rechnen. Das dies nicht so ist, könnte daran liegen, dass es ab einem gewissen Cobaltgehalt zur Ausbildung größerer Cobaltphasen im Gefüge kommt. Die Abbildung 5-9 zeigt das Phasendiagramm Gold-Cobalt. Darin ist zu sehen, dass es bei Schmelzmetallurgischer Erstarrung im Gleichgewicht bei Raumtemperatur und weitere 400 K darüber keine gemeinsame Gold-Cobalt-Phase gibt. Es ist anzunehmen, dass sich galvanisch erzeugte Gefüge auch nicht weit von diesem Gleichgewicht entfernt ausbilden. Das Ausmaß der Härteverringerung hängt demnach im Fall von „viel“ Cobalt im Gefüge nicht

von der Korngröße des Goldes ab. Die Ausprägung (Form, Orientierung und Größe) der ϵ -Cobalt Phasen hat Einfluss auf die Härte. Das ist durch das hexagonal primitive Gitter der Phase zu erklären. Dieses besteht aus wabenförmigen, aufeinander liegenden Ebenen, die untereinander nur eine sehr geringe Bindung aufweisen und schon mit verhältnismäßig kleinem Kraftaufwand parallel zueinander verschoben werden können. Dieses mikroskopische Abgleiten der Ebenen führt makroskopisch zu plastischen Verformungen und hat somit Einfluss auf die Gesamthärte des Werkstoffs.

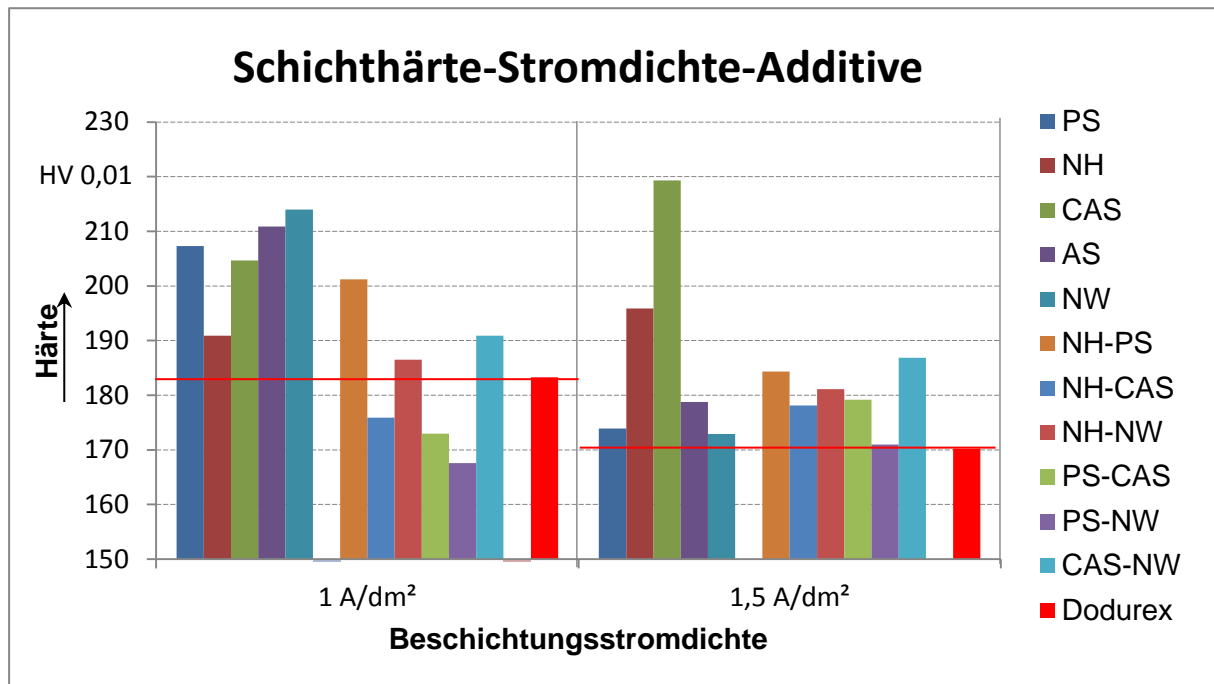


Abbildung 5-8: Abhängigkeit der Schichthärte von der Stromdichte und den Additiven

Die aus den Elektrolyten mit den Zusätzen Phosphonsäure, Amidosulfonsäure, Natriumwolframat, Natriumhypophosphit & Phosphonsäure, Natriumhypophosphit & Natriumwolframat und Ralufon CAS-OH & Natriumwolframat abgeschiedenen Schichten zeigen die gleiche Härteabhängigkeit von der Stromdichte. Dennoch konnte durch diese Additive bzw. Additivsysteme in allen Fällen eine signifikante Härtesteigerung gegenüber den Referenzschichten erreicht werden. Auch bei diesen Schichten ist die Veränderung nicht anhand der Cobaltkonzentration in der Schicht zu erklären. Die Tendenzen der Einbauraten genauso wie die Werte der Einbauraten variieren zwar abhängig vom Additiv, korrelieren jedoch nicht mit der Härte (siehe Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11). Demnach kann an dieser Stelle vermutet werden, dass die Keimbildung vom Kornwachstum überlagert wird. Eine Überprüfung der Vermutung ist mittels metallurgischer Untersuchungen zu realisieren. Da die Korngrößen laut Literaturquelle [26] im Bereich von $20\text{nm} - 30\text{nm}$ liegen, sind dafür weder Licht- noch Rasterelektronenmikroskope geeignet. Für belastbare Aussagen ist der Aufwand der Transmissionselektronenmikroskopie oder der Röntgendiffraktometrie (XRD) [27] in Kauf zu nehmen.

Dass neben der vermutlich aus der Korngröße resultierenden Abhängigkeit der Härte von der Beschichtungsstromstärke dennoch eine Härtesteigerung vorhanden ist, kann - wie in

Kapitel 2.6.2 beschrieben - von der Dichte des Goldes herrühren. Unterschiede resultieren aus dem Einbau von Kohlenstoff und anderen Nichtmetallen, die im Elektrolyt vorhanden sind. Dass die Rate der Koabscheidung dieser Edukte durch die Additive beeinflusst wird, ist durchaus denkbar.

Die mittels RFA gewonnenen Werte der Cobaltanteile in den Schichten sind bei den Proben mit der größeren Härte geringer und könnten damit eine durch die gute Verformbarkeit der ϵ -Cobalt-Phasen plausible Erklärung für den Härtezuwachs liefern. Im Vergleich mit den anderen Proben erscheint das als alleinige Ursache jedoch recht unwahrscheinlich. An dieser Stelle ist als möglicher Erklärungsansatz ein durch die Additive hervorgerufener veränderter Kohlenstoffanteil in den Goldschichten zu vermuten. Dieser ist mit dem Verfahren der RFA nicht nachweisbar. Die Koabscheidung anderer Nichtmetalle wie Stickstoff oder Sauerstoff ist ebenfalls denkbar. Auch hier gilt für den Nachweis mittels RFA das Gleiche wie beim Kohlenstoff.

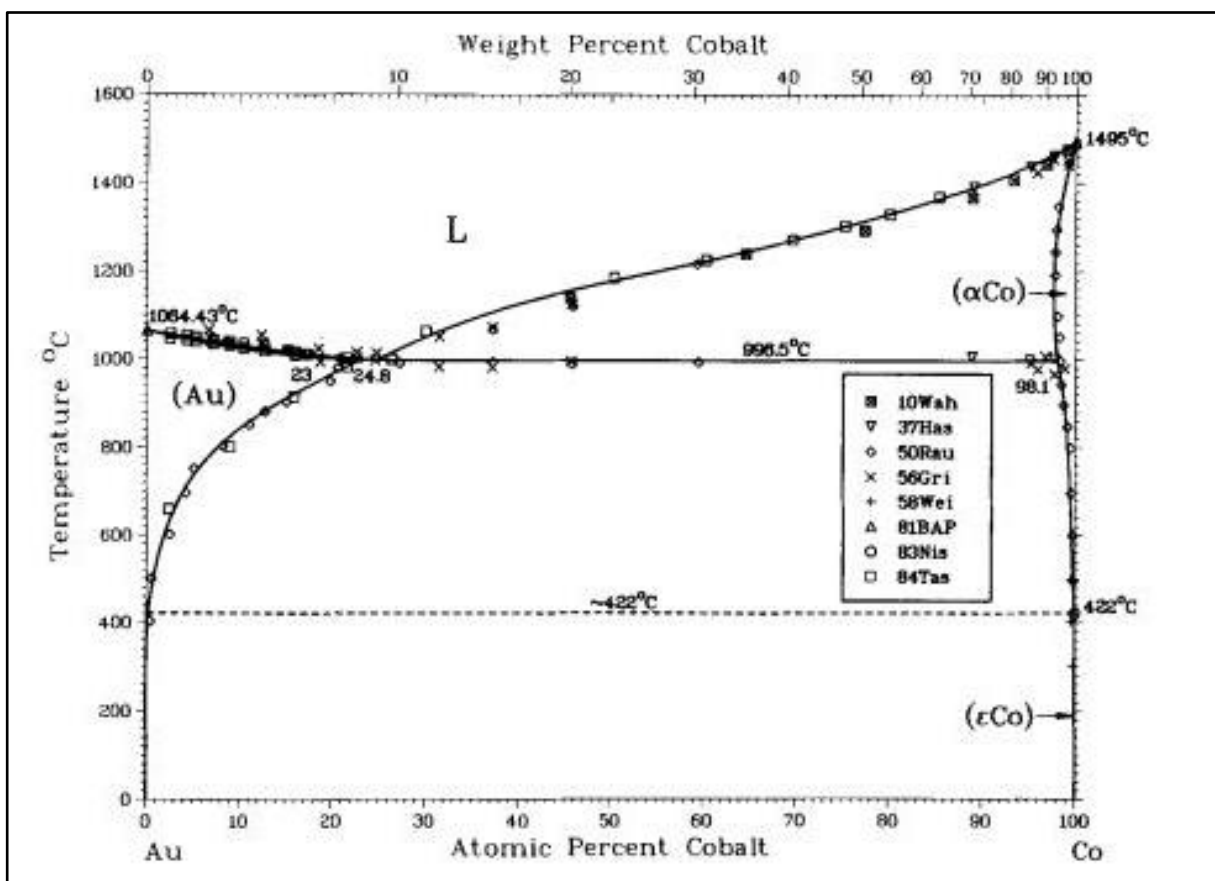


Abbildung 5-9: Phasendiagramm Gold-Cobalt [H. Okamoto, T.B. Massalski, T. Nishizawa, 1985]

Die Härte der Niederschläge aus den Elektrolyten mit den anderen Zusätzen verhält sich tendenziell entgegengesetzt. In diesen Fällen ist die Härte der mit höherer Stromdichte abgeschiedenen Schichten höher. Das führt besonders bei den Proben der Versuche NH sowie CAS zu Ergebnissen, die positiv zu bewerten sind. Bei den Härtewerten der Versuche NH-CAS, PS-NW und PS-CAS ist die Tendenz der mit steigender Beschichtungsstromstärke steigenden Härte ebenfalls vorhanden. Die Härte der mit 1 A/dm^2 erzeugten Schichten war

jedoch bei diesen Proben um bis zu 8,7 % geringer als bei den Vergleichsschichten (Dodurex).

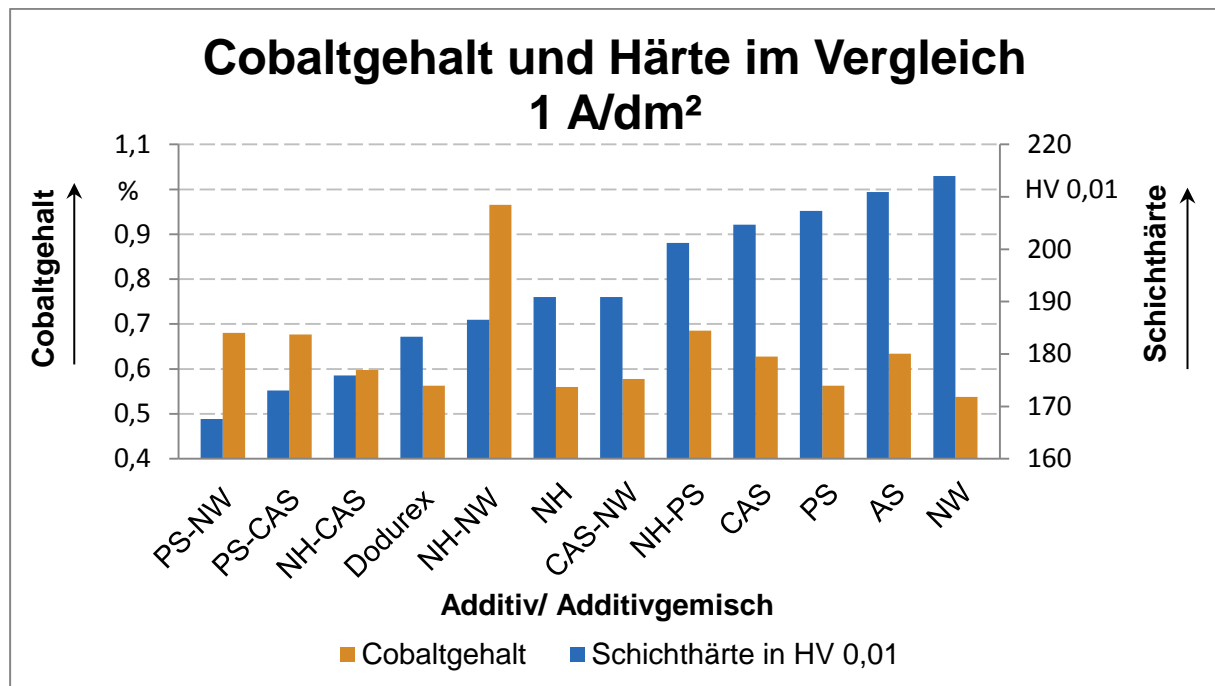


Abbildung 5-10: Cobaltgehalt und Härte im Vergleich; beschichtet mit 1 A/dm²

Mit Hilfe der EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) von den Probenoberflächen konnte Kohlenstoff gefunden werden. Ob dieser jedoch tatsächlich in dem gemessenen Anteil vorhanden ist, kann aufgrund der Grenzen des Messverfahrens (leichte Elemente siehe RFA) nicht sicher gesagt werden.

Das Analyseverfahren GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) ist ein geeignetes Mittel zur Klärung des Sachverhaltes, war jedoch nicht Bestandteil der Untersuchungen für diese Arbeit.

Die Koabscheidung von Wolfram sollte durch Zugabe von Natriumwolframat zum Grund-elektrolyten erzwungen werden. Gelungen ist das auf diese Weise nicht. Mithilfe der theoretisch guten Nachweisbarkeit des verhältnismäßig schweren Elements konnte durch die RFA gezeigt werden, dass nach der Abscheidung kein Wolfram in den Schichten vorhanden war.

Auch der durch die Zugabe von Natriumhypophosphit erwartete Einbau von Phosphor ist nahezu auszuschließen. Dieser wurde zwar durch die Softwareinterpretation der RFA angezeigt, jedoch lagen die Werte aller Proben im gleichen Bereich, egal ob phosphorhaltige Zusätze im Elektrolyten waren oder nicht. Zu erklären ist die Fehlinterpretation durch die Lage der K α und K β -Linien des Phosphors. Diese liegen sehr nah bei der M α -Linie des Goldes. Das führt zu fehlinterpretierbaren Überlagerungen dieser Peaks. Verifiziert wurde diese Annahme durch eine EDX-Analyse. Auch dabei mussten diese kritischen Spektrallinien

ausgewertet werden. Die bessere Auflösung des EDX-Verfahrens ließ jedoch einen Ausschluss von Phosphor durch softwareseitige wie auch manuelle Interpretation zu.

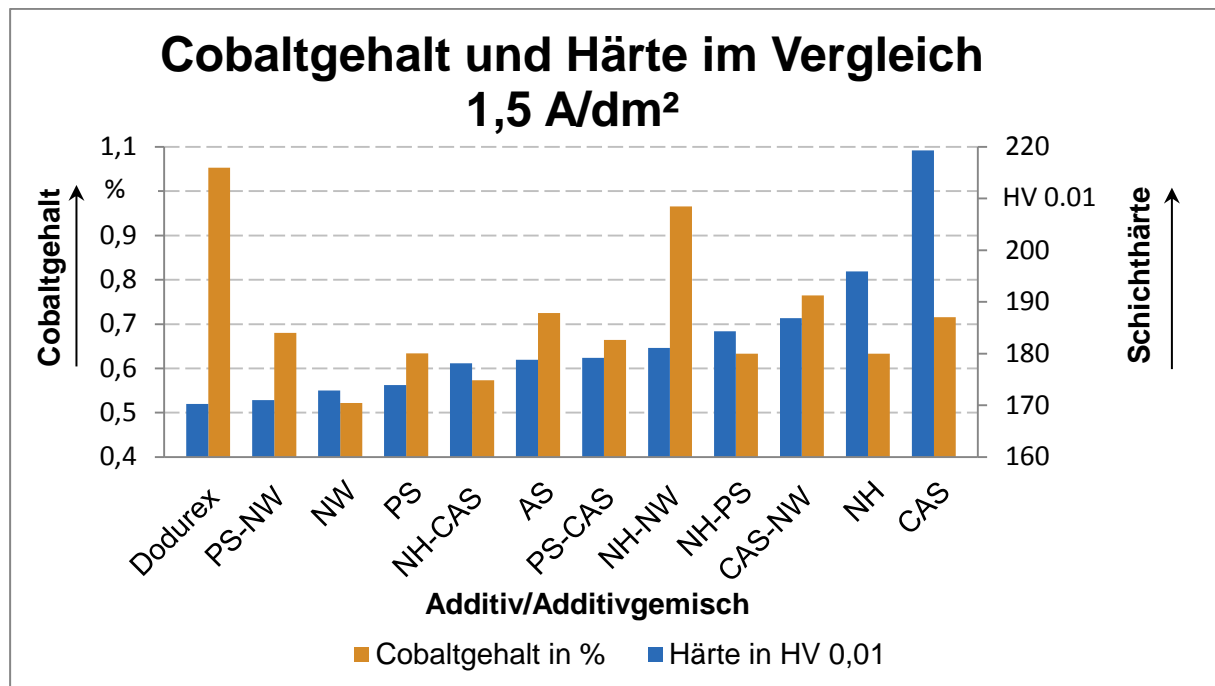


Abbildung 5-11: Cobaltgehalt und Härte im Vergleich; beschichtet mit 1,5 A/dm²

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Kombinationen der Additive bei der Abscheidung mit 1,5 A/dm² zwar bei allen Versuchen einen Härteanstieg erzeugten, diese kamen jedoch in keinem Fall in die Nähe der guten Ergebnisse, die mit Ralufon oder Natriumhypophosphit erreicht wurden. Resultierend aus dem Vergleich zwischen den Härten der einzelnen Additive und den Additivgemischen kann gefolgert werden, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Additive vorliegt. Diese ruft jedoch bei den untersuchten Zusätzen negative Auswirkungen bezüglich der Härte hervor.

5.4 Wirkungsgrad

Die Aufbereitung der in Abbildung 5-12 dargestellten elektrochemischen Wirkungsgrade erfolgt nach der aus den vorangegangenen Gegenüberstellungen bekannten Systematik. Das Auffälligste ist die vermeintliche Steigerung des Schicht bildenden Ladungsumsatzes durch einige Additive. Eine besondere Häufung des Phänomens tritt bei den Versuchen mit nur einem zusätzlichen Additiv und der Beschichtungsstromstärke von 1,5 A/dm² auf. Ein Unterschied liegt möglicherweise im verwendeten Ansatzkonzentrat des Grundelektrolyten. Diese entstammten zwei verschiedenen Chargen und unterliegen daher zufälligen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung. Ein anderer Erklärungsansatz kann durch die Begründung der Verluste deutlich werden. Hauptsächlich mindert die Produktion von Wasserstoff den Wirkungsgrad des verwendeten Elektrolyten. Das hat zur Folge, dass die Abscheideeffektivität vom pH-Wert abhängt. Dieser wurde jedoch bei allen Versuchen gleich gehalten. Dennoch sind in dem leicht sauren Elektrolyt Protonen mit einer Konzentration von $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

vorhanden. Diese können an der Kathode reduziert werden. Sind jedoch Moleküle der Additive an der Substratoberfläche adsorbiert, können an diesen Stellen keine Protonen mehr adsorbiert werden. Dadurch behindern vermutlich besonders steirisch ausladende Moleküle die Wasserstoffproduktion. Das zeigt sich in einer Verbesserung des Wirkungsgrades.

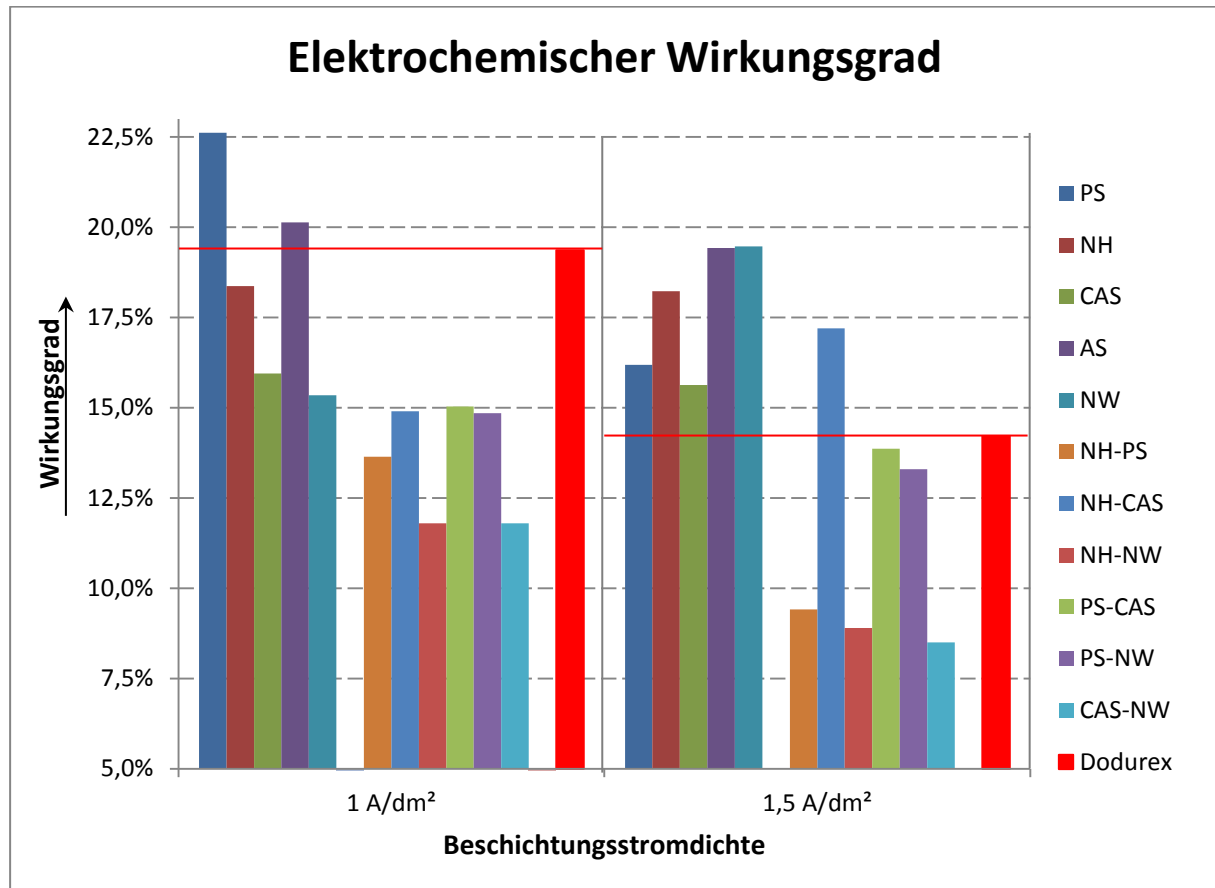


Abbildung 5-12: Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Stromdichte und den Additiven

Prinzipiell liegt eine von der durch die Additive veränderten Elektrolytzusammensetzung verursachte Abhängigkeit des Wirkungsgrades vor. Diese führt in Einzelfällen zu Verminderungen der Abscheideeffektivität von über 50 %. Der dennoch mit Abstand größte Einfluss auf den Wirkungsgrad ist in der Konzentration der Goldkomplexionen im Elektrolyten zu sehen (vergl. Kapitel 3.2.2).

5.5 Vergleich der Prüfungen

Um letzten Endes fundiert entscheiden zu können, welche der Additive für weitere Untersuchungen zu bevorzugen sind bzw. den Grundelektrolyten im Sinne der Aufgabenstellung verändern, ist es nötig, die Ergebnisse der einzelnen Prüfungen zusammenzuführen. Dafür kommt ein Wichtungssystem zum Einsatz. Das gestaltet die getroffenen Entscheidungen transparent, nachvollziehbar und möglichst unabhängig vom Anwender.

5.5.1 Das Wichtungssystem

Um eine möglichst objektive Entscheidung zu treffen, wird an dieser Stelle ein auf den bereits erarbeiteten Ergebnissen beruhendes Bewertungssystem aufgestellt. Darin sollen die Bewertungen der Sichtprüfung, Härteprüfung, Verschleißprüfung und des Wirkungsgrades nach den Prioritäten der Untersuchung gewichtet Beachtung finden. Um den subjektiven Einfluss zu vermindern, erfolgte die Ermittlung der Wichtungsfaktoren durch den in Tabelle 5-3 dargestellten paarweisen Vergleich der einzelnen Prüfungen. Dafür waren bei jeder Entscheidung vier Punkte zu vergeben. Dahinter stehen die Aussagen:

- A=4, B=0 A hat viel höhere Priorität als B,
- A=3, B=1 A hat höhere Priorität als B,
- A=2, B=2 A und B haben die selbe Priorität,
- A=1, B=3 B hat höhere Priorität als A,
- A=0, B=4 B hat viel höhere Priorität als A.

Tabelle 5-3: Wichtungsfaktoren durch paarweisen Vergleich

	Sichtprüfung $i = 1$	Verschleiß- prüfung $i = 2$	Härteprüfung $i = 3$	Wirkungsgrad $i = 4$
Sichtprüfung		4	4	2
Verschleiß- prüfung	0		2	0
Härteprüfung	0	2		0
Wirkungsgrad	2	4	4	
Spalten- summe S_i	2	10	10	2
Wichtungs- faktor $\frac{S_i}{\sum_{i=1}^4 S_i}$	0,08	0,42	0,42	0,08

Um die Beurteilung nach den Wichtungsfaktoren durchführen zu können, ist es nötig, die Messwerte, die in den jeweiligen Prüfungen ermittelt wurden, auf eine Basis zu bringen. Dafür wurde ein Punktesystem eingeführt. Bei allen Prüfungen wurde je die Differenz aus dem besten und dem schlechtesten Ergebnis des Versuchs genommen und durch 99 dividiert. Das jeweilige Resultat liefert die Größe einer Klasse. Anschließend wurde zum Maximalwert jeder Prüfung die Hälfte der Klassengröße addiert. Der daraus entstandene Wert ist somit die Obergrenze der obersten Klasse. Die Untergrenze dieser Klasse, welche auch gleichzeitig die Obergrenze der nächsten ist, entsteht durch Subtraktion der Klassengröße von der Obergrenze. Durch 99-maliges Wiederholen des letzten Schrittes entsteht auf diese Weise eine Klasseneinteilung des jeweiligen Bereiches der Prüfungsergebnisse, bei der das beste Ergebnis in der Mitte der ersten und das schlechteste Ergebnis in der Mitte der letzten Klasse steht. Die Darstellung in Abbildung 5-13 verdeutlicht

das Verfahren am Beispiel einer Einteilung in 10 Klassen. Die Messwerte sind mit X_i gekennzeichnet und die Klassenstärke mit k .

Der Klasse, in die das Ergebnis der Prüfung vom Grundelektrolyten einzuordnen ist, wird die Punktzahl „Null“ zugewiesen. Ausgehend von diesem Wert werden den Klassen mit Messwerten, die eine Verbesserung der jeweiligen Werkstoffeigenschaft darstellen, in Ganzzahlschritten steigende Punktwerte zugeordnet. In die andere Richtung erfolgt das Gleiche, nur mit negativem Vorzeichen. Alternativ könnte auch der Gruppe mit dem schlechtesten Messwert die Null und der mit dem besten die 100 zugewiesen werden. Die entstehenden Reihenfolgen der Eignung der Additive würden dadurch keine Änderung erfahren, doch Verbesserungen oder Verschlechterungen gegenüber dem Grundelektrolyten sind mit dieser Nullpunktlage später nicht so offensichtlich.

Die Wahl der im Verhältnis zur Anzahl der Ergebnisse großen Klassenanzahl ist dem Versuch geschuldet, eine von der Lage der Klassengrenzen unabhängige Reihenfolge der Ergebnisse zu erzielen. Dies gelingt im oberen und unteren Grenzbereich der Ergebnisse auch schon mit einer weniger aufgelösten Einteilung (z. B. 10 Gruppen). Im mittleren Bereich der Messwerte, wo mehrere Werte teilweise sehr dicht beieinander liegen, kann es jedoch bei weniger als 100 Klassen vorkommen, dass die Reihenfolge zweier oder mehr Versuche in Abhängigkeit der Klassenanzahl getauscht ist.

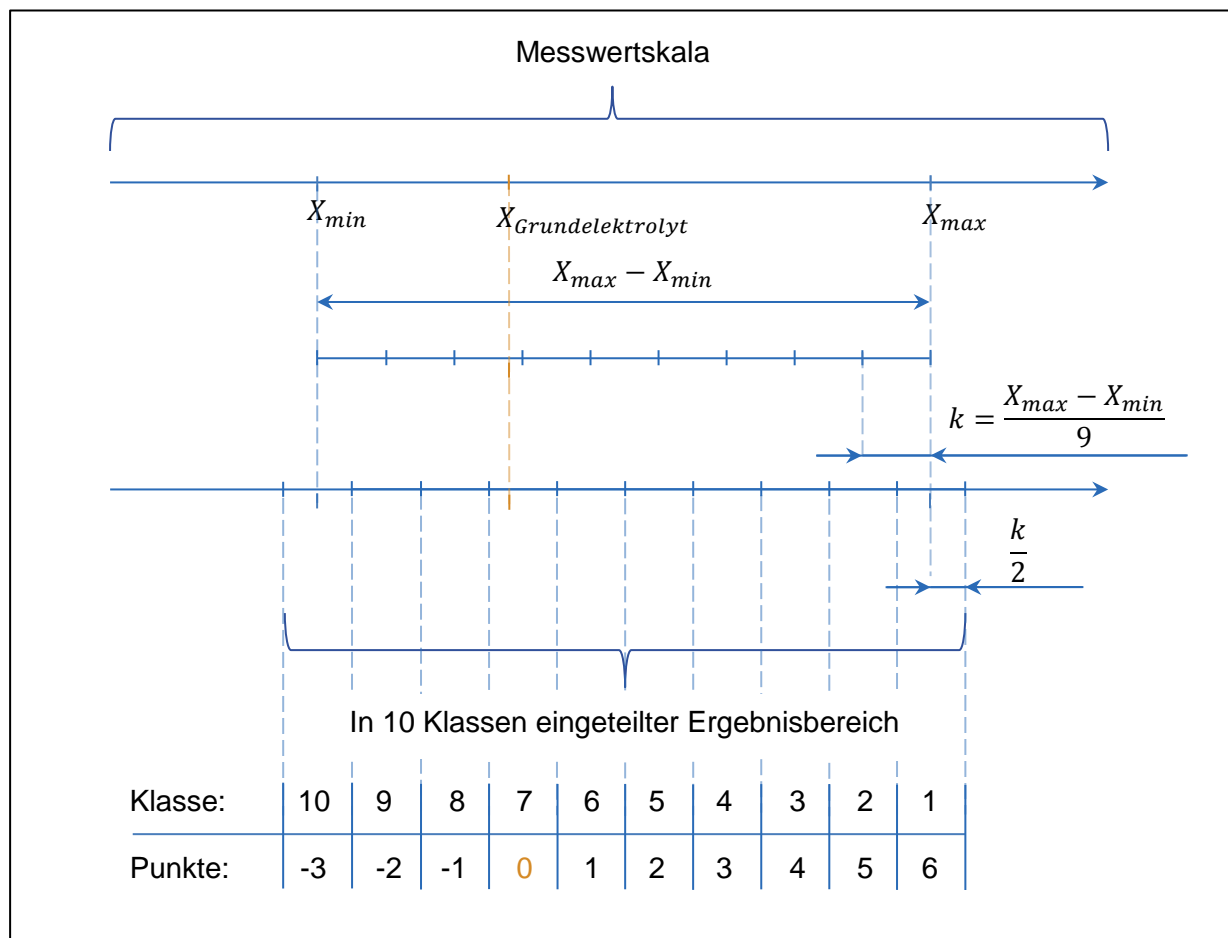


Abbildung 5-13: Klassifizierung der Messbereiche

5.5.2 Gewichtete Ergebnisse der Versuche

Die Einordnung der Ergebnisse von Härteprüfung, Verschleißprüfung, Sichtprüfung und Wirkungsgradbestimmung in das jeweilige Klassensystem führt zu Punktzahlen für jede Prüfung jedes Versuchs. Diese können mit dem Wichtungsfaktor multipliziert und versuchsweise aufsummiert werden. Das daraus resultierende Ranking hat die im Folgenden beschriebenen Eigenschaften:

- Die Versuche mit der höchsten Punktzahl haben das beste Ergebnis geliefert.
- Alle Versuche mit Pluspunkten stellen eine Verbesserung gegenüber dem Grundelektrolyten dar.
- Der Grundelektrolyt hat aufgrund der Nullpunktlage immer die Punktzahl Null.
- Verschlechterungen des Grundelektrolyten durch die Additive führen zu Bewertungen mit Minuspunkten.

In den folgenden Tabellen ist die Auswertung der Versuche dargestellt. Dabei sind in der Tabelle 5-4 die Ergebnisse der Beschichtung mit $j = 1 \text{ A/dm}^2$ und in Tabelle 5-5 die mit $j = 1,5 \text{ A/dm}^2$ dargestellt.

Tabelle 5-4: Ranking der Beschichtungsversuche mit 1 A/dm²

Additive	Punkte nach Klassifizierungssystem				gewichteter Punktwert				Summe	Rang
	Härte	Verschleiß	Wirkungsgrad	Optik	Härte	Verschleiß	Wirkungsgrad	Optik		
PS	52	38	30	0	21,67	15,83	2,50	0,00	40,00	1
NH	17	19	-9	33	7,08	7,92	-0,75	2,75	17,00	4
CAS	46	-9	-31	0	19,17	-3,75	-2,58	0,00	12,83	5
AS	59	-58	7	0	24,58	-24,17	0,58	0,00	1,00	8
NW	66	25	-37	-66	27,50	10,42	-3,08	-5,50	29,33	2
NH-PS	37	27	-52	33	15,42	11,25	-4,33	2,75	25,08	3
NH-CAS	-15	4	-41	0	-6,25	1,67	-3,42	0,00	-8,00	11
NH-NW	7	21	-69	-66	2,92	8,75	-5,75	-5,50	0,42	9
PS-CAS	-21	36	-39	-33	-8,75	15,00	-3,25	-2,75	0,25	10
PS-NW	-33	41	-41	33	-13,75	17,08	-3,42	2,75	2,67	7
CAS-NW	17	38	-69	-66	7,08	15,83	-5,75	-5,50	11,67	6

Diese Darstellung lässt neben einer Bestimmung der Rangfolge auch eine Überprüfung der im Ingenieurwesen oft herangezogenen Korrelation zwischen Härte und Verschleiß zu. Dafür sind die Zahlenwerte der zweiten und dritten Spalte zu vergleichen. Es ist zu erkennen, dass bei einigen Proben tatsächlich eine Steigerung der Verschleißresistenz mit der Steigerung der Härte einhergeht. Da sich dieses Verhalten jedoch nicht konsequent durch alle Versuche zieht, sondern ein nicht unerheblicher Teil der Proben genau das entgegengesetzte Verhalten zeigt (siehe auch Abbildung A-9), bestätigte sich die oft richtige Annahme bei den geprüften Schichten nicht. Die Ursache dafür ist das von der Härte unabhängige Auftreten

zweier verschiedener Verschleißmechanismen, die - wie vorab beschrieben - den größten Einfluss auf das Ergebnis der Verschleißprüfung hervorriefen.

Tabelle 5-5: Ranking der Beschichtungsversuche mit 1,5 A/dm²

Additive	Punkte nach Klassifizierungssystem				gewichteter Punktwert				Summe	Rang
	Härte	Ver-schleiß	Wir-kungs-grad	Optik	Härte	Ver-schleiß	Wir-kungs-grad	Optik		
PS	7	-1	17	0	2,92	-0,42	1,42	0,00	3,92	6
NH	52	16	36	0	21,67	6,67	3,00	0,00	31,33	2
CAS	99	1	12	0	41,25	0,42	1,00	0,00	42,67	1
AS	17	-77	47	0	7,08	-32,08	3,92	0,00	-21,08	11
NW	5	3	47	-49	2,08	1,25	3,92	-4,08	3,17	7
NH-PS	29	-9	-44	-49	12,08	-3,75	-3,67	-4,08	0,58	9
NH-CAS	16	-18	27	-49	6,67	-7,50	2,25	-4,08	-2,67	10
NH-NW	22	13	-48	-99	9,17	5,42	-4,00	-8,25	2,33	8
PS-CAS	18	9	-2	0	7,50	3,75	-0,17	0,00	11,08	4
PS-NW	2	22	-9	-49	0,83	9,17	-0,75	-4,08	5,17	5
CAS-NW	34	21	-52	0	14,17	8,75	-4,33	0,00	18,58	3

Aus rein wirtschaftlicher Sicht gesehen sind die Ergebnisse der Tabelle 5-5 von größerem Interesse. Dem Ziel eine möglichst hohe Härte zu erreichen entsprechend, wurden aus dem Elektrolyten versetzt mit Ralufon CAS-OH der größte Zuwachs erreicht. Dieser ist so groß, dass die aus diesem Elektrolyten abgeschiedenen Proben trotz einer nur marginalen Verbesserung des Verschleißverhaltens den ersten Platz belegten. Daraus ist eine Eignung für dekorative Zwecke, besonders für Schmuck, abzuleiten. Der Anwendung als Kontaktfahnenbeschichtung kommt eine ausschließliche Härtesteigerung jedoch nicht zugute. Dafür ist auch eine deutliche Erhöhung des Verschleißwiderstandes nötig. Besonders geeignet erscheint der Elektrolyt mit dem Additivgemisch aus Ralufon CAS-OH & Natriumwolframat. Die daraus abgeschiedenen Schichten zeigten unabhängig von der geprüften Beschichtungsstromstärke einen sehr geringen Materialabtrag beim Verschleißtest sowie eine marginal gesteigerte Härte. Dieses Ergebnis bleibt auch bei der Betrachtung der verschiedenen Stromstärken bestehen.

5.6 Beurteilung der gepulsten Schichten

Die Beurteilung der Schichten, die aus diesen Versuchen hervorgingen, erfolgte durch eine Sichtprüfung und die Bestimmung der aus der Beschichtung resultierenden Massedifferenz. Dadurch konnte geklärt werden, ob etwas abgeschieden wurde, wie viel abgeschieden wurde und mit welcher Qualität abgeschieden wurde (siehe Tabelle 5-6). Ein Wischtest verriet, ob die abgeschiedenen Schichten haftfest sind.

In Abbildung 5-14 sind die Proben des Versuchs dargestellt. Die zwei unbeschrifteten Proben links im Bild sind mit Gleichstrom abgeschiedene glänzende Referenzschichten. Alle

anderen Schichten sind matt und demnach ausschließlich für technische Anwendungen geeignet. An den Proben P2 II-1 und P4 III-1 sind dunkle Bereiche zu sehen. Das sind die vorab bereits erwähnten Anbrennungserscheinungen. Ausgelöst wurden diese durch Eduktverarmung in der Nernst'schen Diffusionsschicht. Aus der Erscheinung der Probe P4 III-1 ist zu schließen, dass eine mittlere Beschichtungsstromdichte von 3 A/dm^2 zu hoch ist. Die Anbrennungen der Probe P2 II-1 lassen darauf schließen, dass eine Pulsdauer von $2,5 \text{ ms}$ mit einer Pulsstromdichte von $7,5 \text{ A/dm}^2$ für die angewendete geringe Konzentration an Gold-Ionen im Elektrolyten in einem schlechten Verhältnis zur Pulspause steht.

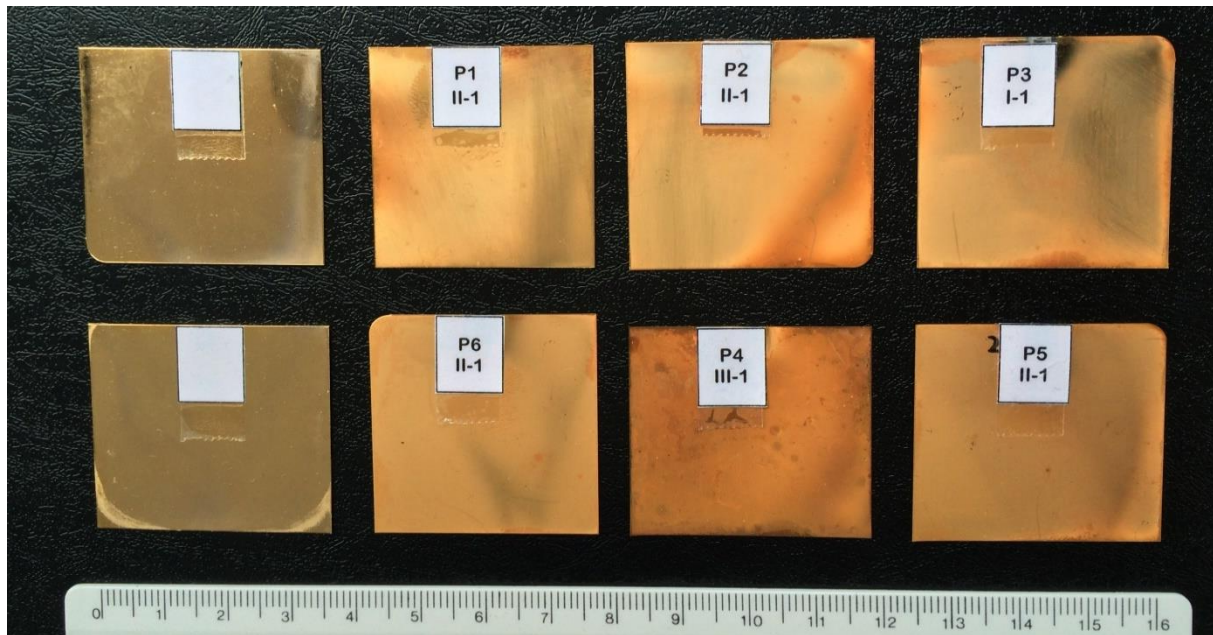


Abbildung 5-14: Gepulste Goldschichten

Auf den Proben P1 II-1, P3 II-1 auf der rechten Seite und bei Probe P2 II-1 auf der linken Seite sind dunklere Bereiche zu erkennen. An diesen Stellen kommt das Nickelsubstrat unter der Schicht zum Vorschein. Diese Erscheinung ist das Resultat des Wischtestes. Bei diesem wurde ein mit Ethanol getränktes Einweg-Papier-Handtuch dreimal von oben nach unten über die Probe gewischt. Laut Tabelle 5-6 zeigte auch die Probe P4 III-1 dieses Testresultat. Das ist in der Abbildung nicht zu erkennen. Das liegt daran, dass sich die Schicht so leicht entfernen ließ, dass die tatsächliche Optik der Schicht nach dem Wischtest nicht mehr zu sehen war. Darum zeigt das Bild die Rückseite der Probe. Diese liegt im unveränderten Ausgangszustand vor.

Durch nähere Betrachtung der Ergebnisse kann nur eine der geprüften Pulsgeometrien als für eine Beschichtung mit dem Grundelektrolyten geeignet angesehen werden. Das wird anhand der Probe P5 II-1 ersichtlich. Auf dieser wurden 60 mg Gold abgeschieden. Das ist im Vergleich zu den anderen Proben nicht der Bestwert, aber dennoch vertretbar. Im Gegensatz dazu ist durch dieses Kriterium die Beschichtung der Probe P6 II-1 als Resultat einer ungeeigneten Pulsgeometrie anzusehen. Durch die anderen Proben (P1 II-1, P2 II-1, P3 I-1

und P4 III-1) konnten weitere Pulsgeometrien als ungeeignet identifiziert werden. Dies geschah aufgrund der nicht vorhandenen Schichthaftung. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Gleichstrom ist an dieser Stelle keine Kompensation durch eine geänderte Vorbehandlung zu erwarten. Das liegt daran, dass in diesen Fällen die Niederschläge keinen zusammenhängenden Verbund bilden, sondern eher wie bei einer Zementation aus einer Menge kleiner Goldpartikel, die untereinander kaum haftfeste Verbindungen aufweisen, bestehen.

Tabelle 5-6: Bewertung der gepulsten Schichten

Versuch	Δm in mg	Optik	Haftung	Verbrennungen
P1 II-1	60	matt/ungleichmäßig	abwischbar	nein
P2 II-1	58	matt/ungleichmäßig	abwischbar	ja
P3 I-1	42	matt	abwischbar	ja
P4 III-1	68	matt/ungleichmäßig/stark verfärbt	abwischbar	ja
P5 II-1	60	matt mit glänzenden Bereichen	hält	nein
P6 II-1	22	matt mit glänzenden Bereichen	hält	nein

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein weiterer Versuch mit den folgenden Stromparametern durchgeführt:

- $T_{ein} = 1,5 \text{ ms}$,
- $T_{aus} = 6,5 \text{ ms}$ und
- $j_P = 8 \text{ A/dm}^2$.

Ziel des Versuchs war es, auf einem zugeschnittenen Hullzellenblech eine $10 \mu\text{m}$ dicke Goldschicht unter den sonst gleichen Bedingungen - wie oben beschrieben - abzuscheiden. Dafür wurde die Beschichtungsdauer von 10 min auf 75 min verlängert. Das Resultat der Beschichtung war eine Probe, die in ihrer Optik und ihren Eigenschaften der Probe P4 III-1 glich. Die Schicht sah nicht nur ungleichmäßig und fleckig aus, sie ließ sich auch durch den Wischtest vom Substrat entfernen. Damit stellte sich auch die letzte scheinbar geeignete Pulsgeometrie doch als ungeeignet für eine Beschichtung mit dem Dodurex COC Elektrolyt heraus. Weitere Versuche sowie die Präparation von Proben für die Härte- und Verschleißprüfung wurden daraufhin als nicht zielführend verworfen.

Ob letzten Endes durch diese Versuche der Elektrolyt als ungeeignet zum Pulsen eingestuft werden sollte, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Die Fehlerbilder können auch eine Folge der in Kapitel 4.3 erläuterten unsauberen Pulsgeometrie sein.

5.7 Bewertung des Übergangswiderstands

In Kapitel 4.4 wurde die Beschichtung von Demonstratoren beschrieben. Diese wurden zur Bewertung der Praxistauglichkeit der Schichten einer externen Prüfung unterzogen. Eine genaue Versuchsbeschreibung ist demnach an dieser Stelle nicht möglich. Es kann davon ausgegangen werden, dass der genutzte Versuch den Ansprüchen einer wissenschaftlichen Prüfung genügt.

Die Prüfung bestand aus der Messung des Durchgangswiderstands der Stecker. Nach einer ersten Messung folgten 500 Steckzyklen (Die Stecker wurden 500-mal in eine Kontaktbuchse gesteckt und wieder entfernt). Anschließend erfolgte eine weitere Messung des Durchgangswiderstandes. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt. In Abbildung 5-15 sowie Abbildung 5-16 sind die Messwerte über der Zyklenzahl aufgetragen. Für Vergleichswerte sind Serienteile mit konventioneller Beschichtung ebenfalls geprüft und die Ergebnisse den modifizierten Schichten gegenübergestellt worden.

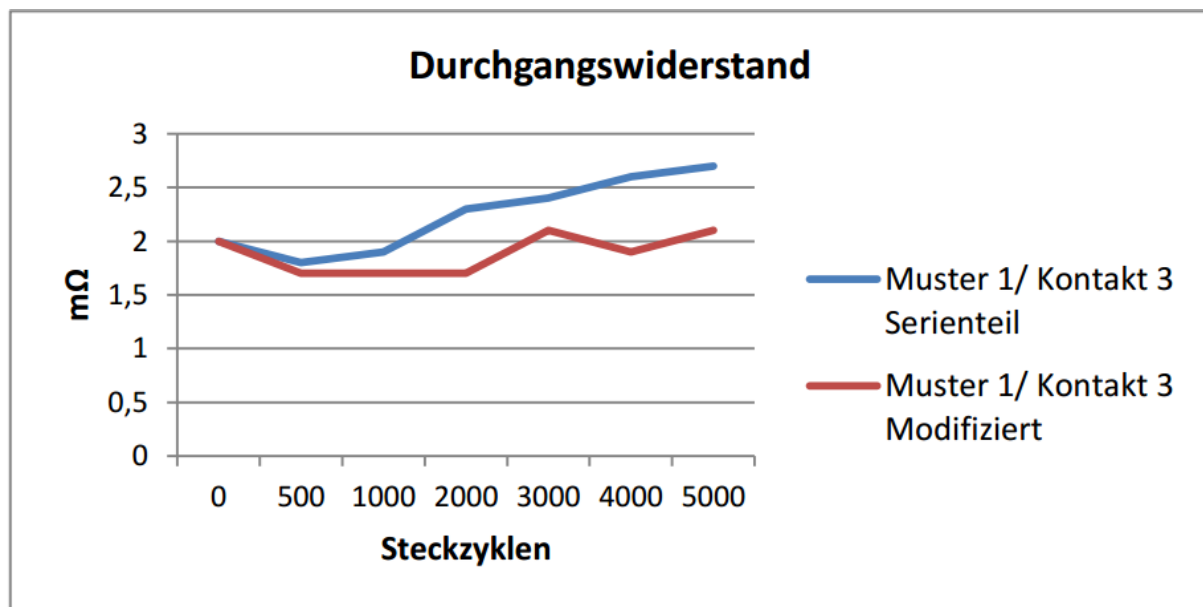


Abbildung 5-15: Durchgangswiderstand nach verschiedenen Steckzyklen „Steckertyp I“

Durch den je ersten Messwert wird deutlich, dass sich der Durchgangswiderstand der modifizierten Schichten durch die Veränderung nicht verschlechterte.

In Abbildung 5-15 (Schichtdicke $1\ \mu\text{m}$) zeigt der Vergleich einen leichten Vorteil der mit Ralufon CAS-OH veränderten Schichten. Die geringfügige Verringerung des Widerstandes zwischen der ersten und zweiten Messung könnte auf die Beseitigung von oberflächlichen Kontaminationen zurückzuführen sein. Eine andere Erklärungsmöglichkeit liefert eine Kontaktflächenvergrößerung durch minimale plastische Verformung im System Stecker/Buchse. Da dieses Verhalten vom Serienteil ebenfalls gezeigt wird, ist diesem Effekt keine besondere Bedeutung beizumessen. Im weiteren Verlauf des Versuches stellt sich bei der weiterentwickelten Schicht ein Widerstand von $2\ \text{m}\Omega$ ein. Die konventionelle Schicht hingegen zeigt

einen mit fortschreitender Steckzyklenzahl steigenden Widerstand. Dieser liegt zu Versuchsende bei $2,7\text{ m}\Omega$. Dieser leichte Anstieg ist noch nicht auf ein Versagen der Schicht zurückzuführen. Dennoch ist es ein Indiz für einen voranschreitenden Verschleiß. Gut vorstellbar sind an dieser Stelle mikroskopische Goldabriebpartikel, die zwischen den Kontaktflächen durch abrasive Wirkung Riefen erzeugen. Diese verringern die Größe der Kontaktflächen und erhöhen den Widerstand. Die modifizierte Goldschicht zeigte in den vorab beschriebenen Verschleißversuchen Anteile von adhäsivem Verschleißverhalten. Dieser führte zu mikroskopisch glatten Oberflächen. Die Kontaktoberfläche wird somit weniger nachteilig beeinflusst und der Widerstand bleibt über einen längeren Zeitraum konstant. Ein Nachweis dieser Theorie kann an dieser Stelle wegen der externen Prüfung nicht erfolgen.

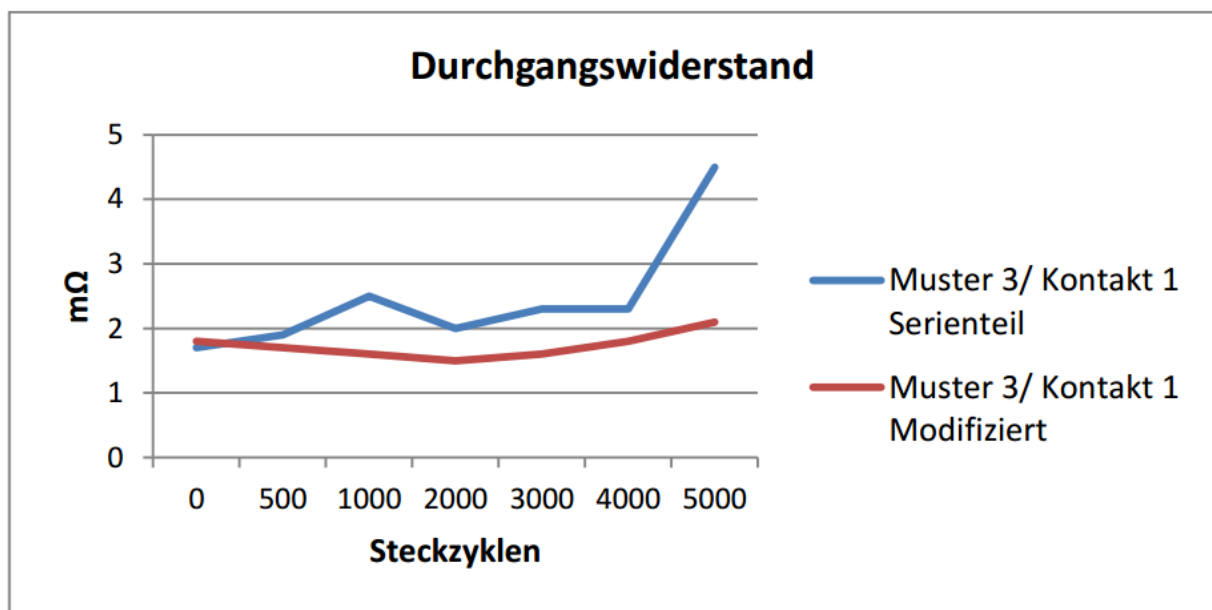


Abbildung 5-16: Durchgangswiderstand nach verschiedenen Steckzyklen "Steckertyp II"

In Abbildung 5-16 wird das Verhalten von $0,3\text{ }\mu\text{m}$ starken Goldschichten verglichen. An dieser Grafik wird die im Rahmen der Arbeit erreichte Zielsetzung am besten deutlich. Der Widerstand des Seriensteckers steigt zwischen dem 4000sten und 5000sten Steckzyklus auf $4,6\text{ m}\Omega$ an. Das ist ein Wert, der mehr als doppelt so hoch ist wie im Ausgangszustand. An dieser Stelle trat ein Totalversagen der konventionellen Goldschicht auf. Der modifiziert beschichtete Stecker hat zu Versuchsende einen Durchgangswiderstand von $2,1\text{ m}\Omega$. Die Beschichtung ist demzufolge zu diesem Versuchszeitpunkt noch intakt. Auch wenn bei pessimistischer Betrachtung der leicht ansteigende Trend im Diagramm auf ein baldiges Versagen hindeutet, ist eine Verbesserung von 20 % unbestreitbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Auswirkung von verschiedenen Additiven in einem Citrat-gepufferten Gold-Cobalt-Elektrolyten auf die mechanischen Eigenschaften der aus diesen Elektrolyten abscheidbaren Legierung untersucht. Zur Charakterisierung der mechanischen Schichteigenschaften werden die Härte und der Verschleiß durch trockene Gleitreibung herangezogen.

Dafür wurden im Rahmen der Arbeit Beschichtungsversuche durchgeführt. Als Grundlage diente der Elektrolyt „Dodurex COC“ der Firma Doduco GmbH. Dieser wurde für jeden Versuch mit einem Gemisch aus je zwei der Additive:

- Natriumhypophosphit,
- Natriumwolframat,
- Phosphonsäure
- Ralufon CAS-OH

versetzt. Aus den daraus resultierenden, modifizierten Elektrolyten wurden zur Probenerzeugung Niederschläge auf vernickelte Aluminiumoxid-Keramik-Substrate abgeschieden. Anschließend wurden die Schichten sowohl einer mikro- als auch makroskopischen Sichtprüfung, der Härteprüfung und der Verschleißprüfung unterzogen.

In der Auswertung der Versuche werden die so gewonnen Messwerte mit den Ergebnissen aus Versuchen mit nur einem der genannten Additive im Elektrolyten gemeinsam betrachtet.

Als Resultat der Sichtprüfung werden Tendenzen für Glanz, Rissfreiheit und Substrathaftung der Schichten aufgezeigt. Für kritische Erscheinungen werden mögliche Lösungen vorgeschlagen. So ist bei mangelnder Substrathaftung meist eine andere Vorbehandlung zielführend. Die Rissbildung kann durch verringerte Schichtdicken vermieden werden und der Glanz verbessert sich häufig schon durch größere Badvolumina mit günstigeren Strömungsbedingungen.

Die Verschleißprüfung wurde mit dem Präzisionsverschleißtester Kalomax der Firma BAQ durchgeführt. Damit wurden statistisch gut abgesicherte Verschleißraten ermittelt. In der Auswertung dieser Prüfung werden die Werte vergleichend gegenübergestellt. Dabei werden die Additivsysteme aus Ralufon CAS-OH und Natriumwolframat sowie Phosphonsäure und Natriumwolframat als besonders verschleißreduzierend ermittelt. Mittels elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Verschleißspuren werden Rückschlüsse auf die für den Materialabtrag ursächlichen Verschleißmechanismen gezogen. Die zum Teil weit voneinander abweichenden Messwerte werden durch das Verhältnis der wirkenden Verschleißursachen Abrasion und Adhäsion begründet. Dadurch wird eine Erklärung geliefert, die auch

die in der Arbeit gefundene Diskrepanz der sonst üblichen Korrelation zwischen Härte und Verschleißrate auflöst.

Für die Härtemessung kam die Härteprüfung nach Vickers zum Einsatz. Auch diese Ergebnisse werden untereinander verglichen. Dabei zeigt sich, dass alle Additivgemische die Schichthärte beeinflussen. Die größte Härtesteigerung wird jedoch durch die Zugabe von Ralufon CAS-OH zum Ausgangselektrolyten erreicht. Als mögliche Ursachen für die erzielten Veränderungen wird der mittels RFA ermittelte Cobaltgehalt den Härtewerten gegenübergestellt. Anhand dieser Untersuchung wird festgestellt, dass dieser einen Einfluss auf die Härte ausübt, jedoch nicht als alleinige Ursache für die Veränderungen gelten kann. Begründet wird das durch die fehlende Korrelation zwischen Härte und Cobaltgehalt. Der durch die Additive theoretisch mögliche Einbau von Wolfram oder Phosphor in die Schicht wird durch die RFA (Wolfram) bzw. EDX-Analyse (Phosphor) als möglicher Einfluss ausgeschlossen. Diese beiden Elemente waren in den Schichten nicht vorhanden. Dem entsprechend werden nach dem Ausschlussverfahren für Härteänderungen die Größe der Körner des Goldgefüges und der Einbau von leichten Elementen wie Kohlenstoff und Stickstoff verantwortlich gemacht. Ein eindeutiger Nachweis für die Ursache der Härteänderungen wird jedoch nicht gefunden.

Um das letzten Endes beste Additivsystem der Versuche zu ermitteln, werden alle durch die Prüfungen gewonnen Messwerte in einem Bewertungssystem nach der Priorität der Zielstellung gewichtet zusammengeführt. Beachtet wurden darin die Härte und der Verschleiß mit je 42 % sowie die optische Erscheinung und der Wirkungsgrad mit je 8 %. Daraus resultierend können die einzelnen Additive Ralufon CAS-OH und Natriumhypophosphit als für die Abscheidung mit einer Stromdichte von $1,5 \text{ A/dm}^2$ zielführend angesehen werden. Bei der geringeren Beschichtungsstromdichte von 1 A/dm^2 zeigte die Phosphonsäure ein sehr gutes Gesamtergebnis. Durch die Mischung zweier Additive konnte bei beiden Stromdichten maximal das drittbeste Ergebnis erzielt werden. Dies hat jedoch höchstens im Fall der höheren Stromdichte Relevanz. Das wird damit begründet, dass die Verbesserungen aufgrund der Kombination aus Ralufon CAS-OH und Natriumwolframat im Elektrolyten auf beide geprüfte mechanische Eigenschaften gleichermaßen verteilt vorliegen.

Zusätzlich wurden Versuche zur Pulsstromabscheidung durchgeführt. Im Zuge der Auswertung wird anfänglich lediglich eine der geprüften Pulsformen als zur Abscheidung von haftfesten und geschlossenen Schichten geeignet angesehen. Dieses Ergebnis wurde jedoch in einem weiteren Versuch revidiert. Das führte zu der Einschätzung, dass der untersuchte Elektrolyt für eine Abscheidung mit der geprüften Pulsstromanlage nicht geeignet ist.

Als abschließende Versuche folgten Demonstratorbeschichtungen aus dem durch die Auswertung favorisierten Elektrolyt (modifiziert mit Ralufon CAS-OH). Die Demonstratoren wurden einer Durchgangswiderstandsmessung unterzogen. Die Untersuchung zeigte, dass die Schichten anfänglich den gleichen Durchgangswiderstand hatten wie konventionelle Goldschichten. Durch die modifizierten Schichten konnte bei den Steckern nach 5000 Steckzyklen (bei einer $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Schicht) immer noch der niedrige Widerstand gemessen

werden. Das ist im Vergleich zur konventionellen Beschichtung eine Verbesserung von 20 %.

6.2 Ausblick

Um im Sinne des Ziels der Arbeit weitere Verbesserungen zu erreichen, sind die im Folgenden beschriebenen Ansätze denkbar.

Die im Laufe der Arbeit herausgearbeiteten Elektrolytzusammensetzungen können weiter optimiert werden. Dafür ist es möglich, die Konzentration der Additive zu optimieren. Auch eine Änderung des pH-Wertes im Elektrolyten lässt möglicherweise eine zusätzliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu. Die Erweiterung der momentan binären Schicht zu einem ternären System ermöglicht eine erhebliche Ausweitung des Untersuchungsfeldes.

Eine Weiterführung der Versuche zur Pulsstromabscheidung in Kombination mit den Additivsystemen birgt ebenfalls noch Potenzial für Verbesserungen. Davor ist zu prüfen, ob tatsächlich der Elektrolyt ungeeignet ist oder die Wahl der Pulsgeometrie trotz reichlicher Überlegungen ungünstig getroffen wurde. Auch die technische Realisierung eines rein kathodischen Pulsstromes durch die im Verlauf der Arbeit angedachte Kompensationsmöglichkeit bietet Potenzial für Verbesserung.

Eine genauere Charakterisierung der Gefügephasen, die sich in den Hartgoldschichten ausbilden, bringt Verständnis der Wirkmechanismen von Härtesteigerung und Verschleißoptimierung. Dadurch wäre eine gezielte Eingrenzung weiterer Versuche möglich.

Das Wissen über die Ursachen, die zur Auslösung eines speziellen Verschleißmechanismus führen kann genutzt werden, um Schichten in ihrem Verschleißverhalten besser an Aufgaben anzupassen. Darum ist eine Untersuchung der Mechanismenauslöser ein Ansatz mit viel Verbesserungspotenzial.

Durch den Einbau von Nanopartikeln könnte eine Gold-Dispersionsschicht die Schichthärte ebenfalls steigern. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, das Verschleißverhalten negativ zu beeinflussen, da harte Nanopartikel den abrasiven Verschleiß fördern können und somit zu schlechteren Verschleißigenschaften bei besserer Härte führen.

Quellenverzeichnis

- [1] Svend Hansen: „*Gold und Silber in der Maikop-Kultur*“. In: „*Metalle der Macht – Frühes Gold und Silber*“. Abstracts des 6. Mitteldeutschen Archäologentages, 17. bis 19. Oktober 2013
- [2] Frank H. Reid, William Goldin: „*Gold Plating Technology*“ Pub: Ltd Ayr, Scotland, 1974
- [3] Fritz Klocke, Wilfried König: „*Fertigungsverfahren 3*“ Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 4. Auflage, 2006
- [4] Wolfgang Bechmann, Joachim Schmidt: „*Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler*“ Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 4.Auflage, 2010
- [5] Hans Peter Latscha, Helmut Alfons Klein: „*Anorganische Chemie*“ Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 9.Auflage, 2007
- [6] Sascha Höland: „*Untersuchungen des Einflusses eines Magnetfeldes auf elektrochemische Reaktionen an rotierenden Elektroden*“, Diplomarbeit: Technische Universität Ilmenau, Fakultät Maschinenbau, 2010
- [7] Dr. Heinz Wenzl: „*Elektrochemie*“ Vortragsskript 2006, 37520 Osterode
- [8] Prof. Dr. habil. Lampke: „*Elektrochemische Schichten*“ Skript zum Weiterbildungskurs der TU-Chemnitz Fakultät Maschinenbau, 2014
- [9] Prof. Dr. Frank Köster, Dr. Thomas J. Rabbow: „*Galvanische Abscheidung von dispersionsverfestigten Goldschichten auf der Basis von keramischen Nanopartikeln*“, Projektantrag, 2011
- [10] Prof. Dr. habil. Lampke: „*Elektrochemische Schichten*“ Skript zum Weiterbildungskurs der TU-Chemnitz Fakultät Maschinenbau, 2013

- [11] Angelika Vinke, Gerolf Marbach, Johannes Vinke,: „*Chemie für Ingenieure*“, Walter de Gruyter, 3. Auflage, 2013
- [12] Hermann Jehn: „*Galvanische Schichten*“, 2. Auflage., Renning Malmsheim, expert Verlag, 1999
- [13] Prof. Dr. Falk Richter: „*Physikalische Chemie*“, Vorlesungsmittschrift Hochschule Mittweida, 2014
- [14] Günter Gottstein: „*Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*“ Physikalische Grundlagen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014
- [15] DODUCO GmbH Gebrauchsanleitung: „*DODUREX® COC Hartgoldbad mit hoher Abscheide-geschwindigkeit*“, Stand 26.03.2007
- [16] DODUCO GmbH EG-Sicherheitsdatenblatt: „*DODUREX COC Goldbad Ansatzkonzentrat*“, Stand 11.10.2012
- [17] DODUCO GmbH EG-Sicherheitsdatenblatt: „*DODUREX COC Goldbad Ergänzer*“, Stand 11.10.2012
- [18] DODUCO GmbH EG-Sicherheitsdatenblatt: „*DODUREX COC Goldbad gebrauchsfertig*“, Stand 11.10.2012
- [19] Internet: „<http://www.ghg.ch/hartgold-gold-kobalt-9985-au-015-co.html>“, GHG GALVANIK HOFMANN AG, Stand 28.07.2015
- [20] Thomas Fritz: „*Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickelwolframschichten für mikrotechnische Anwendungen*“, Dissertation, RWTH Aachen, 2002
- [21] Adolf Martens: „*Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau*“, Springer-Verlag Berlin, 1898
- [22] Norm: DIN EN ISO 6507: „*Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Vickers*“, Normenausschuss für Materialprüfung, 2006

-
- [23] Norm: DIN 50 320: „*Verschleiß, Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes.*“, Beuth Verlag Berlin, 1979
- [24] Frau Dr.-Ing. Ilka Lenke: „*Tribologie, Reibung und Verschleiß*“, CeramTec AG Forschung und Entwicklung, Plochingen, 2009
- [25] Horst Czichos, Karl-Heinz Habig: „*Tribologie-Handbunch*“, Springer-Verlag Berlin, 4.Auflage, 2015
- [26] Christopher Corti, Richard Holliday: „*Gold: Scince and Applications*“, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010
- [27] Dr. Podlesak.: „*Werkstoff und Gefügeanalyse*“, Vorlesungsskript TU Chemnitz, Winter 2015
- [28] Internet: „<http://www.spektrum.de/periodensystem/gold/615323>“, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Stand 21.04.2016
- [29] Kanani Nasser: „*Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*“, Hanser Verlag, 4. Juni 2009
- [30] Alfons Knödler, Frank Leaman, Jean-Cloude Puippe : „*Pulse-Plating elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom –Theorie und Praxis–*“, Eugen G. Leuze Verlag, 1990
- [31] F.H. Reid: „*Der Einfluß von Stromimpulsen auf die physikalischen Eigenschaften von elektrolytisch abgeschiedenen Gold-Kobaltschichten.*“, Metalloberfläche 30, 1976
- [32] A.Knödler: „*Galvanische Hartvergoldung*“ Galvanotechnik 68, 1977
- [33] Hubert Gräfen: „*Lexikon Werkstofftechnik*“ Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg 1993

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsleistung eingereicht. Die elektronische Fassung der Arbeit stimmt mit der gedruckten Version überein.

Mittweida, den 29.04.2016

Michael Markus

Anhang

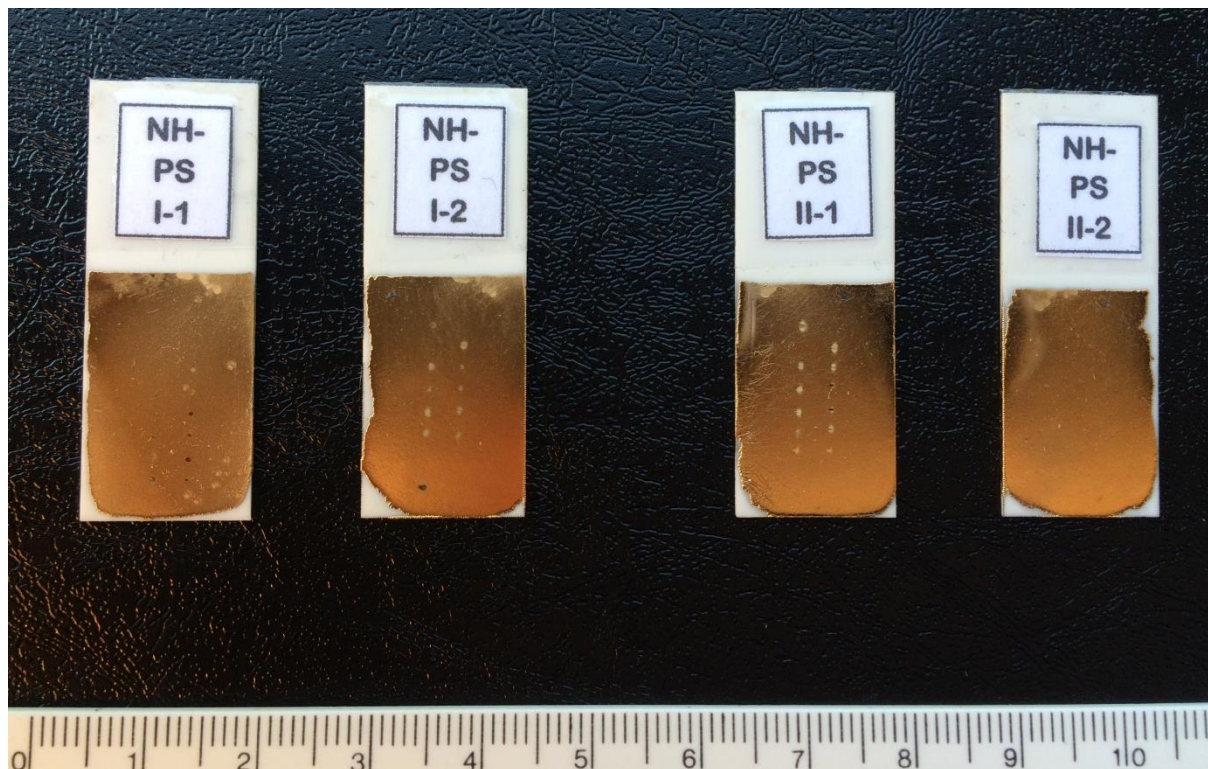


Abbildung A-1: Proben Elektrolyt I; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

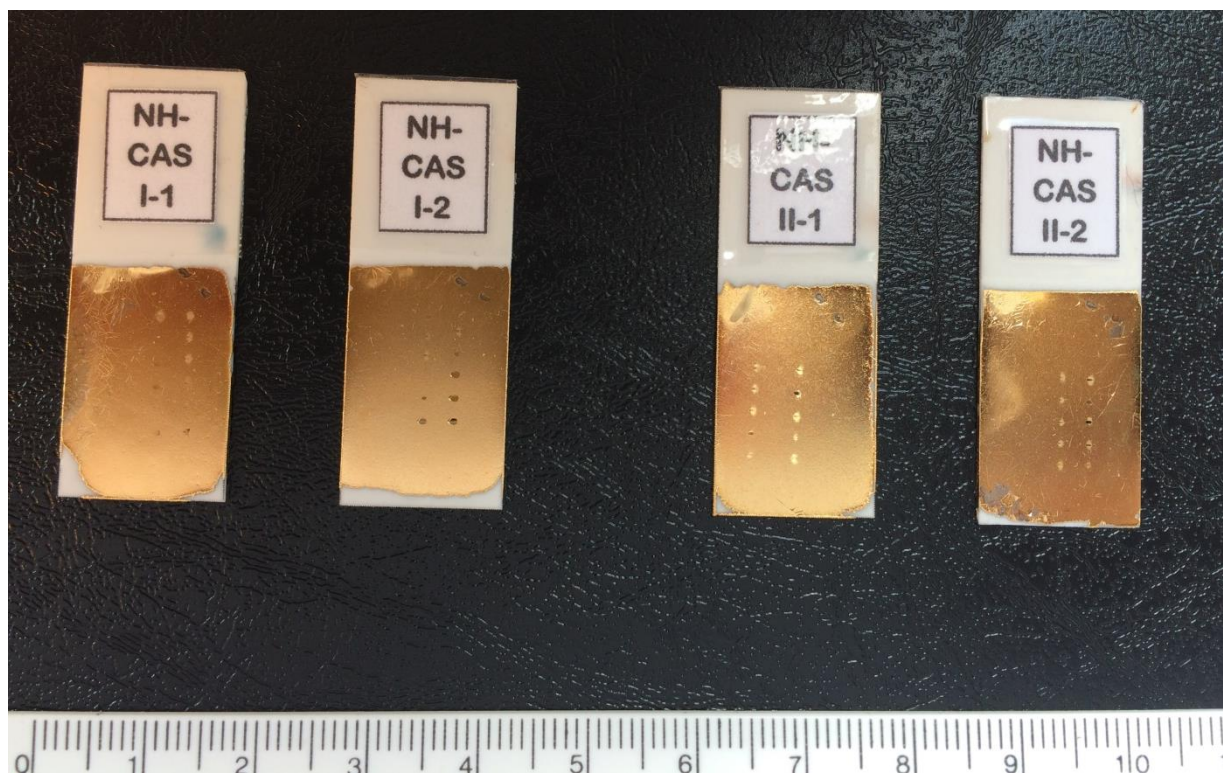


Abbildung A-2: Proben Elektrolyt II; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

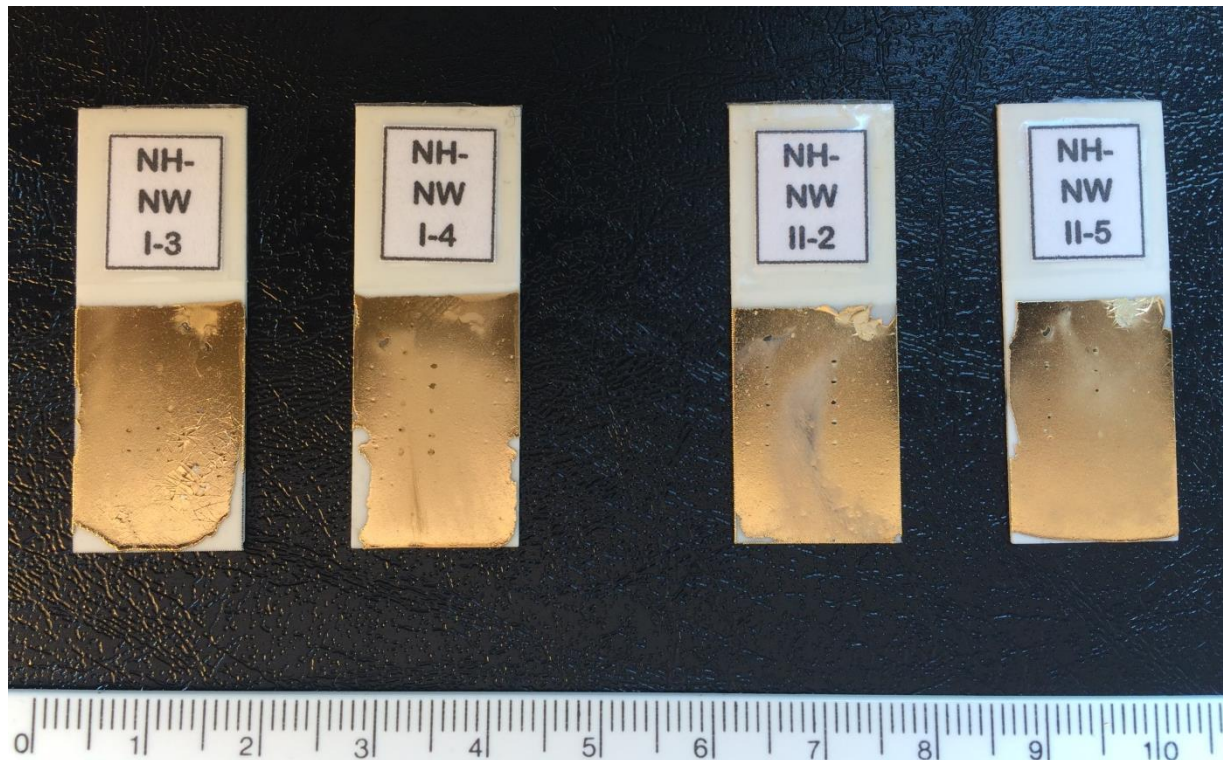


Abbildung A-3: Proben Elektrolyt III; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

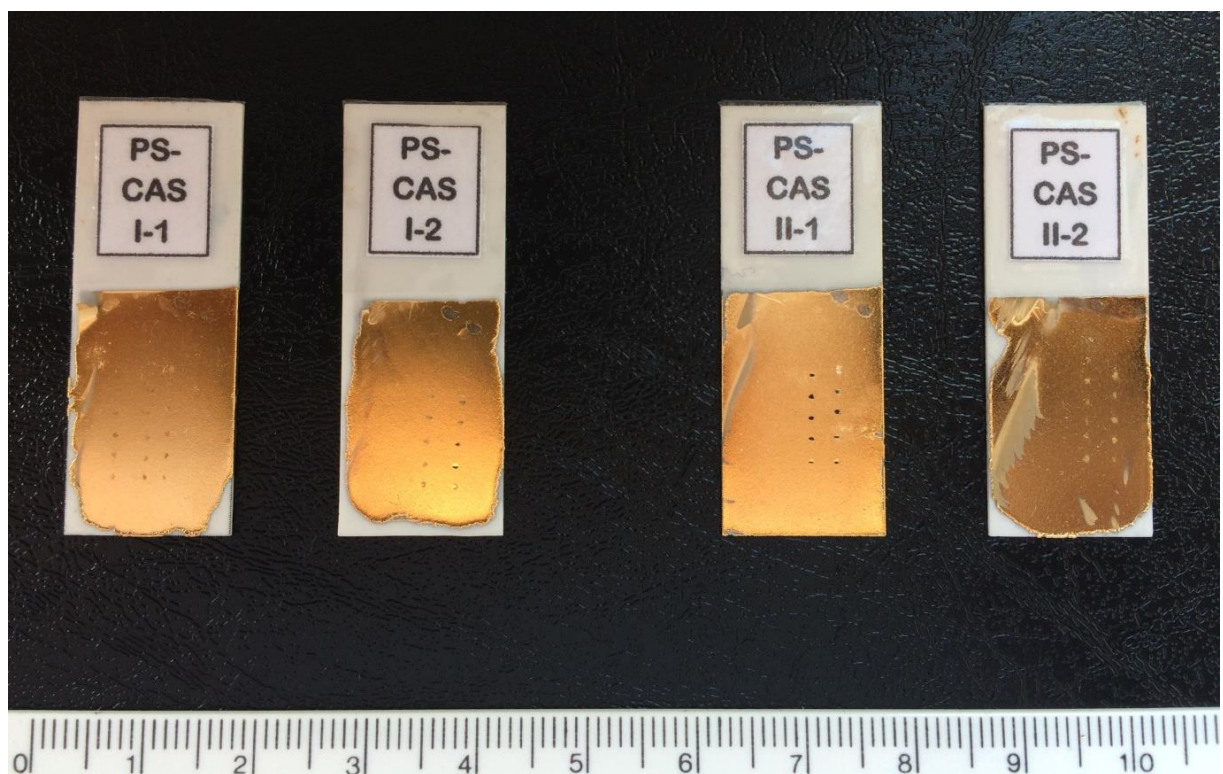


Abbildung A-4: Proben Elektrolyt IV; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

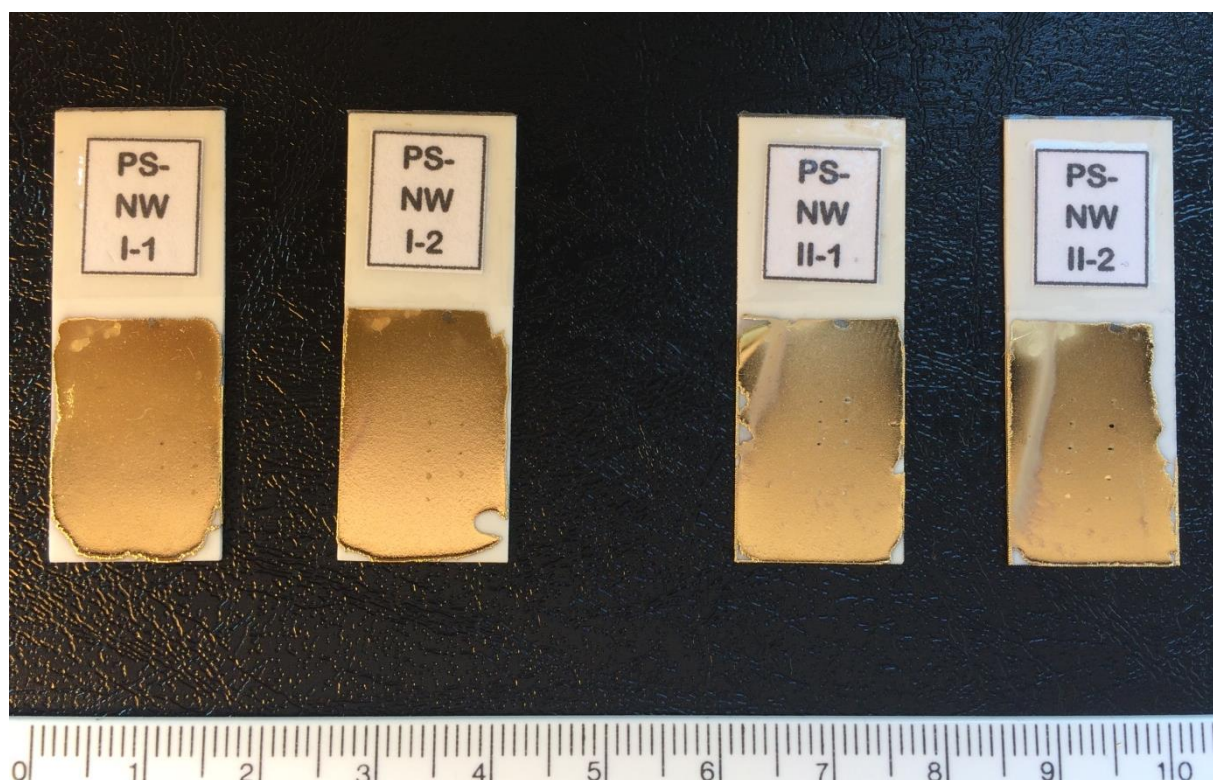


Abbildung A-5: Proben Elektrolyt V; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

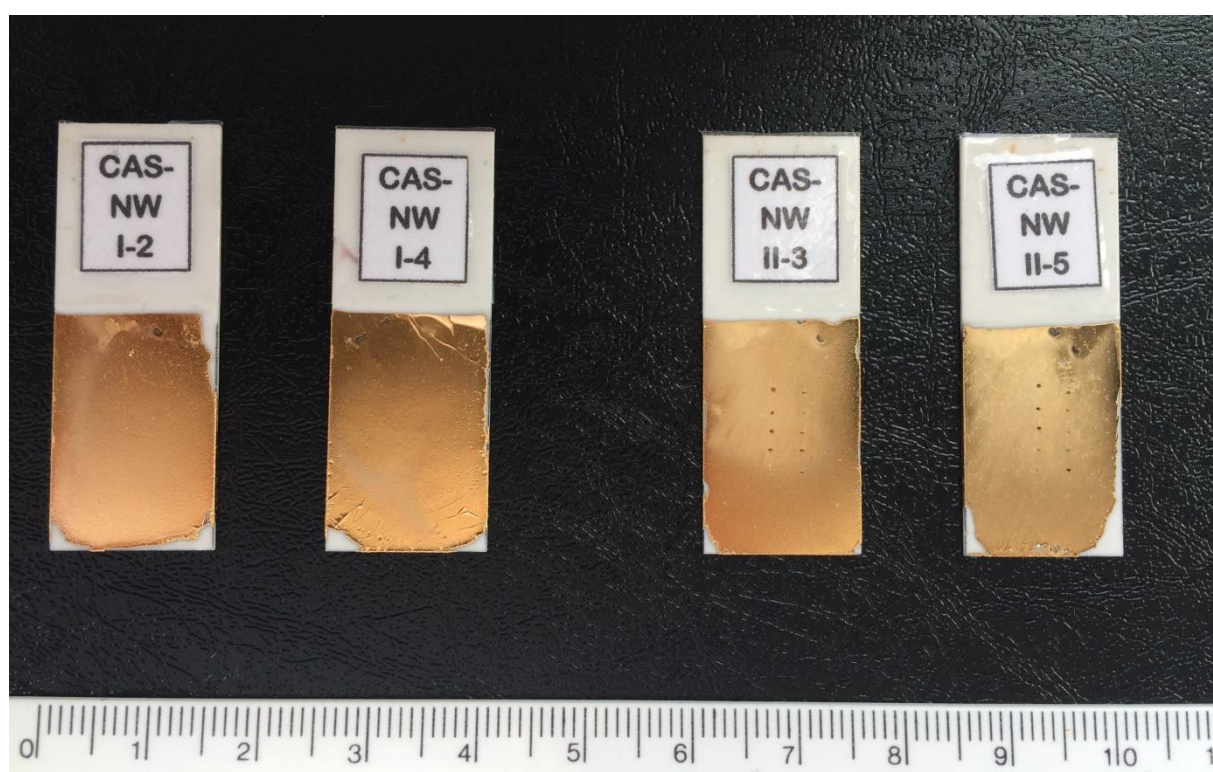
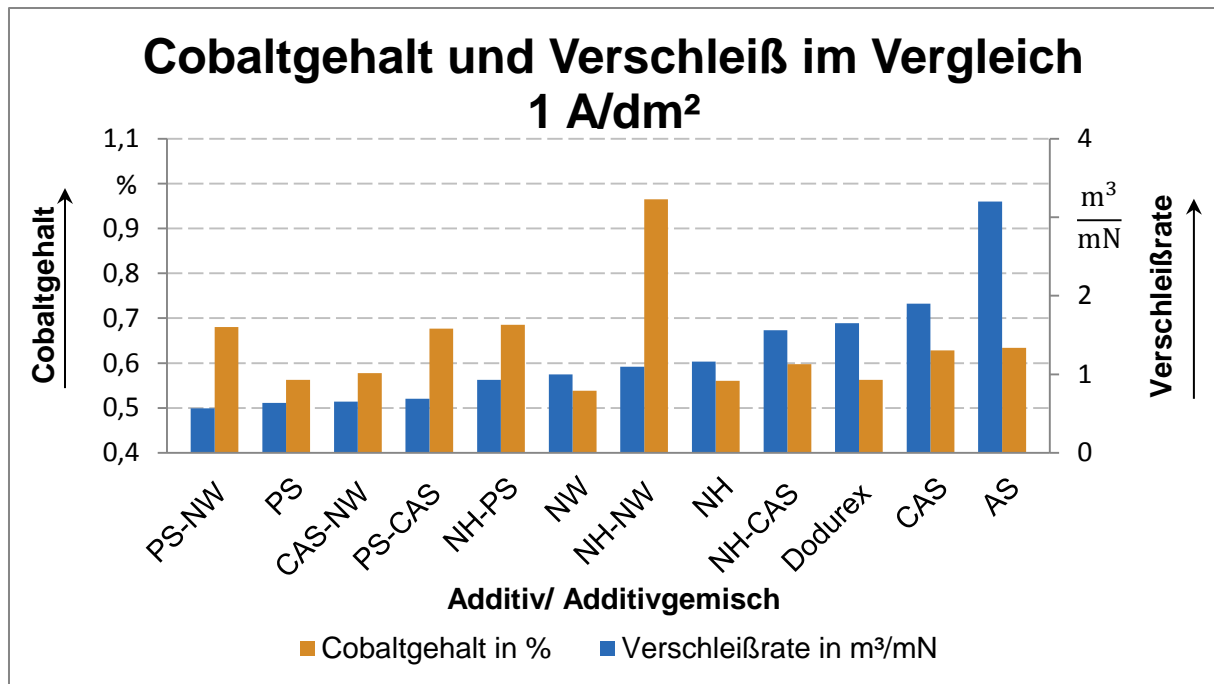
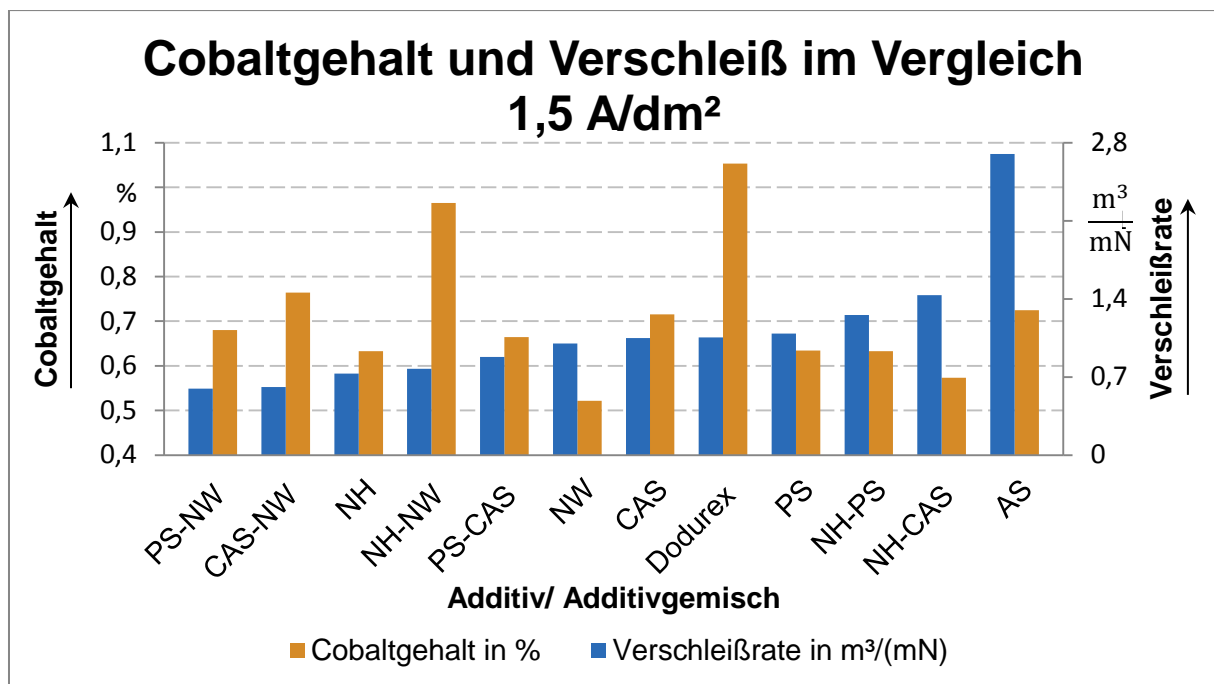


Abbildung A-6: Proben Elektrolyt VI; links 1 A/dm², rechts 1,5 A/dm²

Abbildung A-7: Cobaltgehalt und Verschleiß im Vergleich; beschichtet mit 1 A/dm²Abbildung A-8: Cobaltgehalt und Verschleiß im Vergleich; beschichtet mit 1,5 A/dm²

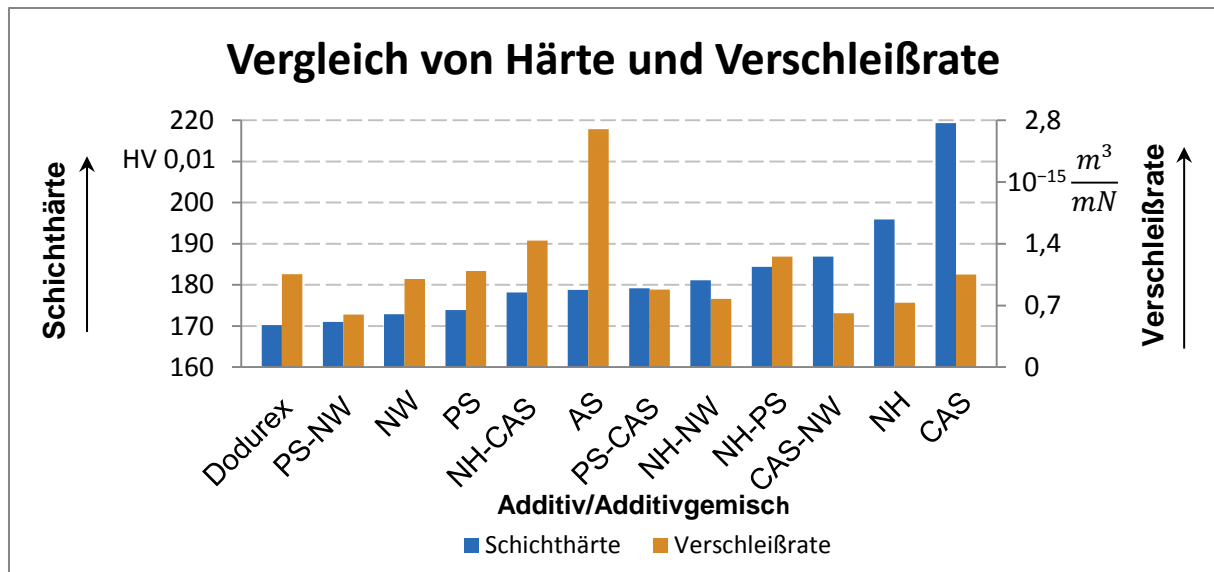


Abbildung A-9: Vergleich von Härte und Verschleißrate